



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod

Diplomová práce

Studijní program: N3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901T055 – Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce: **Bc. Anežka Masná**

Vedoucí práce: Ing. Jaromír Marek, Ph.D.





Zadání diplomové práce

Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod

Jméno a příjmení: **Bc. Anežka Masná**
Osobní číslo: M18000176
Studijní program: N3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Aplikované vědy v inženýrství
Zadávací katedra: Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Akademický rok: 2019/2020

Zásady pro vypracování:

Na modelových roztocích otestovat efektivitu zachytu mikroplastů různým typem komerčně dostupných membrán a porovnání s nanovláčnými membránami. Modelové roztoky budou připraveny z komerčně dostupných vzorků mikroplastů, případně přímo připraveny například z odpadu z textilních vláken. Součástí práce bude i vypracování metodiky pro odběr vzorků a výběr vhodné analytické metody (s využitím univerzitní nebo externí Ramanovy spektroskopie a rastrovacího mikroskopu). Membrány budou zvoleny z oblastí technologie ultrafiltrační, mikrofiltrační, reverzně-osmotické, nanofiltrační a nanovláčné. Aparatura k jejich zachytu bude navržena a zkonstruována přímo v dané laboratoři s pomocí kolegů, kteří již mají zkušenosti s filtrací pomocí nanovláken (Dr. Bílek, Dr. Hruža, Dr. Seidl). Hlavním tématem práce bude otestování efektivit nanovláčných membrán pro zachyt nejhrubších frakcí mikroplastů a stanovení nejjemnější frakce, kterou jsou nanovláčné membrány schopné zachytit. Dále bude pomocí membránových procesů zakoncentrován výstupní proud (retentát) a ten dále zpracováván s ohledem na zpětnou recyklaci minerálů a zakoncentrování a likvidaci odpadních mikroplastů (mikropolutantů). K tomu budou využity metody fyzikální (záření), metody chemické (oxidace), elektrochemické (elektromembránové procesy), a případně biochemické metody (využití bioreaktoru s vhodnými kulturami).

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby
40-50 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Eerkes-Medrano, D., Thompson, R. C., Aldridge, D. C. (2015). Microplastics in freshwater system: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. *Water Research*, Volume 75, p-63-82.
- [2] Duis, K., Coors, A. (2016). Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and effects. *Environmental Sciences Europe* (Bringing science and regulation at the regional and European level). 28:2. DOI: 10.1186/s12302-015-0069-y.
- [3] Wagner, M., Scherer, Ch., Alvarez-Munoz, D., Brennholt, D., Bourrain, X., Buchinger, S., Fries, E., Grosbois, C., Klasmeier, J., Marti, T., Rodriguez-Marti, S., Urbatzka, R., Vethaak, A. D., WintherNielsen, M., Reifferscheid, G. (2014). Microplastics in freshwater ecosystem: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe* (Bringing science and regulation at the regional and European level). 26:12. DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7.
- [4] Harvey, F. (2016). Microplastics killing fish before they reach reproductive age, study finds. *The Guardian*.
- [5] Universität Tübingen. (2016). Microplastics harm freshwater fauna. *Science daily*.
- [6] Mani T., Hauk A., Walter U., Burkhardt-Holm P.: Microplastics profile along the Rhine River, one of the most polluted rivers worldwide. *Scientific Reports* 5, Art.n. 17988 (2015), Universität Basel.
- [7] Pivokonský, M., Čermáková, L., Novotná, K., Peer, P., Cajthaml, T., Janda, V., (2018). Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of The Total Environment* 643, 1644-1651.
- [8] Talvitie J., Mikola A., Koistinen A., Setälä O.: Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*, Vol. 123, P.401 – 407, 2017.
- [9] <http://www.miwa.eu/cs/blog/miniaturni-invaze>. Miwa technologies, Praha 2018.
- [10] Prohlášení Státního zdravotního ústavu ze dne 22. 9. 2017 František Kižíšek, vedoucí NRC pro pitnou vodu.
- [11] <https://www.greenpeace.org>
- [12] Havlíčková L.: Detekce mikroplastů v životním prostředí. Bakalářská práce, Karlova Univerzita, Praha 2018.
- [13] Rehse S., Kloas W., Zarfl C.: Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere*, 2016; 153: 91 DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.133
- [14] <https://theoceancleanup.com>

Vedoucí práce:

Ing. Jaromír Marek, Ph.D.

Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání práce:

9. října 2019

Předpokládaný termín odevzdání: 18. května 2020

L.S.

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

Ing. Josef Novák, Ph.D.
vedoucí ústavu

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Jsem si vědoma toho, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má diplomová práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

24. května 2020

Bc. Anežka Masná

Separace, zakoncentrování a zpracování mikroplastů při úpravě pitných vod

Abstrakt

Předložená diplomová práce se zabývá separací mikroplastů při úpravě pitných vod. První část práce nabízí přehled o základních vlastnostech mikroplastů, jejich výskytu a vlivu na zdraví a životní prostředí. Další část se zabývá přípravou vzorků na analýzu a popisuje metody detekce a teoretické technologie k jejich odstranění nebo dalšímu zpracování odpadu kontaminovaného mikroplasty.

Experimentální část slouží jako prvotní screening pro reálný projekt se dvěma pražskými firmami zavedenými v úpravě vody. Nabízí průkopníka nové kapalinové filtrační technologie, která využívá nanovláknenné filtry v „dead – end“ zapojení při odstraňování mikroplastů z pitné vody. Nanovláknena byla vybrána díky své lehké komercializovatelnosti, tzn. levné výrobě a následné dekontaminaci. Ačkoliv jsou jasné průměry vláken, nanovláknena mají velkou distribuci pórů, proto nelze dopředu odhadnout jejich efektivitu zachytu. Oproti standardním komerčním filtračním materiálům jsou ale levné a vhodné k jednorázovému použití vzhledem k maximálnímu využití hmoty, díky jejich specifickému povrchu. Tím nebude docházet ke zvyšování nevyužitého plastového odpadu. Reverzní osmózou je možné zakoncentrovat 100 % mikroplastů spolu se všemi příměsemi obsažených ve vodě. Filtrací retentátu z reverzní osmózy pomocí nanovláknenných filtrů lze opět zajistit obsah minerálů a dalších prospěšných látek vodě.

Klíčová slova: Mikroplasty, nanovláknenné materiály, filtrace

Separation, concentration and disposal of microplastics in drinking water treatment

Abstract

The master's thesis deals with separation of microplastic mass during treatment of drinking water. The first part offers basic characteristics of microplastics, their occurrence and impact on human health and the environment. The following part deals with the preparation of samples for analysis and describes several methods of detection and theoretical technologies of removal or further treatment of microplastics contaminated waste.

The experimental part is used as the primary screening for real project with two companies from Prague handling with treatment of water. It offers a pioneer of new liquid filtration technology using nanofibrous filter in dead – end filtration for microplastics removal from drinking water. Nanofibrous materials were chosen because their production is cheap and further decontamination is possible. Although the diameters of nanofibers are known, they have wide distribution of pores. Therefore the efficiency can not be estimated in advance. Nanofibers are cheaper and appropriate to one – off use thanks to their specific surface compared with standard commercial filtration materials. Thanks to that it will not lead to increase of unutilized plastic waste. Reverse osmosis can concentrate 100 % of microplastics from water including all ingredients of drinking water. Filtration of retentate using nanofibrous filters can provide content of minerals and also beneficial substances in water.

Keywords: Microplastics, nanofibrous material, filtration

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří jakkoliv přispěli ke zpracování mé diplomové práce. Velké poděkování patří zejména mému vedoucímu panu Ing. Jaromíru Markovi, Ph.D. za jeho cenné rady a připomínky. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jakubovi Hrůzovi, Ph.D. za ochotu a pomoc při zpracovávání experimentální části práce. Děkuji i mé rodině, která mi umožnila studovat vysokou školu a podporovala mě během celého studia.

Obsah

Seznam zkratek	12
I Teoretická část	14
1 Mikroplasty	15
1.1 Dělení mikroplastů	15
1.1.1 Podle velikosti	15
1.1.2 Podle původu	16
2 Výskyt mikroplastů v životním prostředí	18
2.1 Mořské prostředí	18
2.1.1 Mořská voda	19
2.1.2 Sedimenty	20
2.2 Sladkovodní prostředí	20
2.2.1 Povrchové a podzemní vody	21
2.2.2 Pitná voda	22
2.3 Půdní prostředí	22
3 Vliv mikroplastů na zdraví a životní prostředí	24
3.1 Chemické účinky	24
3.1.1 Transportní médium	25
3.1.2 Přenašeči patogenů	25
3.2 Fyzikální účinky	25
3.3 Příklady vlivu mikroplastů	26
3.3.1 Reprodukce a vývoj ryb	26
3.3.2 Vodní blechy	27
3.3.3 Mikroplasty v kombinaci s těžkými kovy	27

3.4	Potenciální vliv na lidské zdraví	28
4	Analýza mikroplastů	31
4.1	Příprava vzorku	31
4.1.1	Separační metody	31
4.2	Detekce mikroplastů	33
4.2.1	Optická mikroskopie	33
4.2.2	Skenovací elektronová mikroskopie	33
4.2.3	Spektroskopické metody	34
4.2.4	Termoanalytické metody	34
4.2.5	Chemické metody	34
4.2.6	Nefelometrie	34
5	Teoretická technologie k odstranění mikroplastů	36
5.1	Číření	37
5.2	Membránové procesy	37
5.2.1	Mikrofiltrace	38
5.2.2	Ultrafiltrace	38
5.2.3	Nanofiltrace	39
5.2.4	Reverzní osmóza	39
5.3	Filtrace pomocí nanovlákných filtrů	39
6	Nanovlákné filtry	41
6.1	Vlastnosti nanovláken	41
6.1.1	Specifický povrch	41
6.1.2	Efekt skluzu po vlákne	41
6.1.3	Pórovitost	42
6.2	Výroba nanovláken	45
6.2.1	Elektrostatické zvlákňování – Electrospinning	45
6.3	Filtrační vlastnosti	45
6.3.1	Efektivita	45
6.3.2	Tlakový spád	46
6.3.3	Životnost filtru	46
6.3.4	Průtok a intenzita toku	47

7	Zpracování odpadu kontaminovaného mikroplasty	48
7.1	Mikrobiální degradace	48
7.1.1	Bakterie	48
7.1.2	Houby	49
7.2	Bakteriální společenství	49
7.2.1	Účast biofilmů	50
7.3	Fotokatalytická degradace	50
7.4	Uhlíkové nanopružiny (Carbon nanosprings)	51
II	Experimentální část	52
8	Úvod	53
9	Použité přístroje	54
10	Použitý materiál	57
10.1	Filtrované částice	57
10.2	Nanovláknenné filtry	57
10.3	Komerční materiál	58
III	Diskuse a výsledky	60
11	Zakoncentrování mikroplastů	61
12	Separace mikroplastů	62
12.1	Měření zákalu	62
12.2	Vlastnosti filtru	64
12.2.1	Průtok a tlakový spád	64
12.2.2	Efektivita zachytu	64
12.3	Parametry vláken	68
13	Likvidace odpadu kontaminovaného mikroplasty	74

IV Závěr	75
Seznam obrázků	77
Seznam tabulek	79
Použitá literatura	80

Seznam zkratek

A_{por}	Plocha póru
A_{SP}	Měrný povrch vlákna
B	Bór
c	Koncentrace
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
E	Efektivita záchytu
F_{γ}	Síla ovlivněná velikostí povrchového napětí
F_p	Tlaková síla vzduchu
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G_1	Množství disperzního podílu za filtrem
G_2	Celkové množství disperzního podílu
γ	Povrchové napětí
GC-MS	Plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem
Δh	Rozdíl hladin
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
MCE	Mix celulózových esterů
N	Dusík
P	Fosfor
Δp	Tlakový spád
PA	Polyamid
PA6	Polyamid 6
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyethylen
PET	Polyethylen tereftalát
Π	Osmotický tlak
PP	Polypropylen
PS	Polystyren

Ψ	Porozita
PVB	Polyvinyl butyral
PVC	Polyvinyl chlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
q	Tvarový faktor průřezu
ρ	Hustota
S	Síra
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
V	Objem vlákna
V_c	Celkový objem vláknenného útvaru
V_p	Objem vzduchu mezi vlákny
μ	Zaplnění

Část I

Teoretická část

1 Mikroplasty

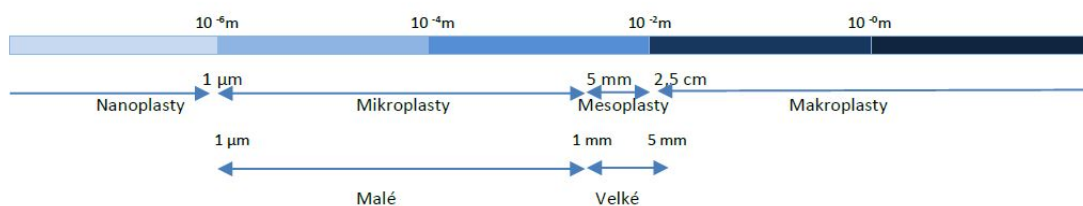
Plasty se v současné době vyskytují téměř ve všech sférách našeho života. Přináší s sebou řadu výhod, čímž roste jejich produkce. Navzdory tomu není překvapivé, že jejich výskyt v životním prostředí narůstá a způsobuje jeho kontaminaci, která ovlivňuje většinu obyvatel této planety.

1.1 Dělení mikroplastů

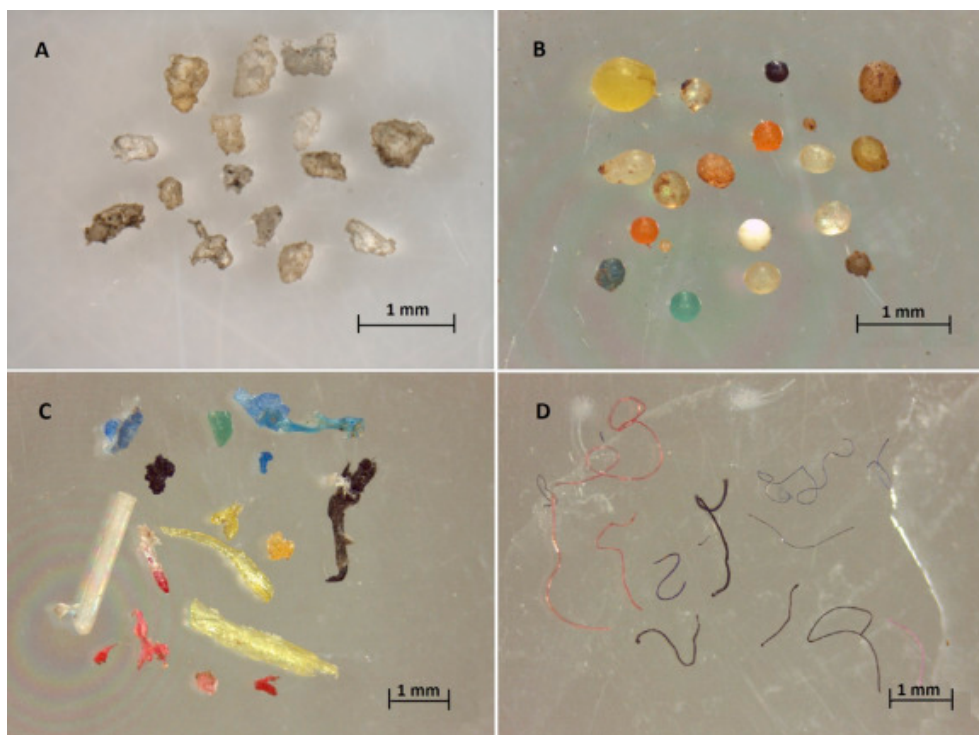
1.1.1 Podle velikosti

Jedno z kritérií dělení plastů je podle velikosti. Plasty dosahující 5 – 10 mm se nazývají mezoplasty, rozměry nad 10 mm mají makroplasty. O mikroplastech mluvíme jako o organických polymerech, které dosahují velikosti do 5 mm. [6] Spodní hranice mikroplastů je omezena 100 nm, nicméně je prokázáno, že se v přírodě vyskytují i menší částice označovány jako nanoplasty. Je však poměrně obtížné je spolehlivě analyzovat. [21]

Výskyt mikroplastů v mořské vodě byl popsán již v 70. letech minulého století, ale až v poslední době je o ně větší zájem a stávají se předmětem řady výzkumů. [29] Tvoří různorodou skupinu polymerů, které se od sebe mohou lišit např. chemickým složením, barvou a tvarem.



Obrázek 1.1: Rozdělení plastů podle velikosti [21]



Obrázek 1.2: A a B: primární mikroplasty z hygienických a kosmetických produktů. C a D: sekundární mikroplasty vzniklé degradací větších plastů a syntetická textilní vlákna [27]

1.1.2 Podle původu

Mikroplasty mohou být také kategorizovány podle jejich původu. Primární mikroplasty jsou produkovány cíleně, aby zlepšovaly vlastnosti různých produktů. Sekundární vznikají degradací větších plastů. [31]

Primární mikroplasty

Mezi primární mikroplasty patří například mikroperličky, které jsou součástí různých kosmetických a hygienických produktů sloužící k obrušování kůže. Kromě sprchových gelů a krémů mohou být obsaženy i v přípravcích na čištění zubů, v pracích prostředcích a textilu. V průmyslu se používají i jako abraziva k čištění povrchů strojů. Dále se aplikují ve farmaceutickém průmyslu nebo se přidávají do vrtných kapalin pro výzkum ropy a zemního plynu. Při opotřebování, čištění nebo jiném běžném používání se mikroplasty mohou dostávat vzduchem nebo kanalizací do vodních toků, a tak i dále do půdy. Tím, že je čističky odpadních vod nedokáží spolehlivě

eliminovat, dochází k proniknutí mikroplastů do životního prostředí.[6]

Sekundární mikroplasty

Zatímco množství primárních mikroplastů může být svým způsobem korigováno, produkce sekundárních mikroplastů probíhá naprosto nekontrolovatelně, protože je způsobena degradací makroplastů např. působením UV zářením či chemickým nebo mechanickým obrušováním – v přírodě např. díky povětrnostním vlivům. [31] Do prostředí se mohou dostat i během přírodních katastrof, z plastových odpadků, skládek nebo při recyklaci plastů. [21] Zdroj sekundárních mikroplastů může být i praní syntetického prádla. Po jednom pracím cyklu může skončit v odpadních vodách až milion mikrovláken. [8] Dalším podstatným zdrojem je tzv. plastový prach, který vzniká třením pneumatik aut o vozovku. Oděr pneumatik osobního automobilu může uvolnit až 20 g prachu na 100 ujetých kilometrů. [4] V zemědělství se používají syntetické polymerní částičky jako součást hnojiv ke zlepšení kvality půdy [6].

2 Výskyt mikroplastů v životním prostředí

Vědecká sféra začala věnovat značnou pozornost přítomnosti mikroplastů teprve nedávno. Bez ohledu na použité technologie, jimiž jsou prováděny kvantitativní analýzy, jsou hodnoty mikroplastů vyjadřovány v různých jednotkách. Některé studie vyjadřují počet mikroplastů vztažené na plochu povrchu (km^2). Jiné studie definují obsah částic na objem vody (l). [20] V případě kvantifikace částic v sedimentech se vztahuje počet částic na hmotnost sušiny (kg).

V současné době je prokázáno, že mikroplasty se vyskytují v mořské vodě téměř všude – na hladině oceánu, v ústí řek, na pobřeží, a dokonce i v mořských sedimentech. Teprve nedávno vědci začali věnovat pozornost i jezerům a řekám. Měření provedená v Evropě, Severní a Jižní Americe, Africe a Asii ukázaly, že na kilometru čtverečním se může nacházet několik stovek tisíc mikročástic. V závislosti na typu plastové částice zůstávají ve vodě nebo se ukládají v sedimentu jezera nebo koryta řeky. [28]

Koncentrace se odlišuje v závislosti na intenzitě zalidnění, obhospodařování zemědělské půdy nebo průmyslově a hospodářsky významných místech nacházejících se poblíž. Plasty se hojně nacházejí v turisticky atraktivních zónách. [21]

2.1 Mořské prostředí

Evropská komise tvrdí, že 85 % odpadu v mořích tvoří plasty. Před třemi roky byla provedena studie, která odhadovala, že v oceánu plave až 236 tisíc tun mikročástic. [21]

Mikroplasty v mořském prostředí byly probírány v mnoha studiích ve větší míře než ve sladkovodním. Dostávají se sem z odpadních vod z domácností a průmyslu z primárních zdrojů např. z čistících prostředků a kosmetických produktů. [21] Vědci se zaměřovali především na jejich výskyt a efekt. Mikroplasty pronikly do celého

mořského prostředí včetně polárních oblastí, ostrovů uprostřed oceánu a hloubek moří. Díky své specifické hydrologii jsou velké oceánské proudy místem velkého znečištění, hovorově se označují „garbage patches“, přeloženo jako odpadková skvrna. V těchto místech jejich výskyt často převažuje zooplankton. [31]

Osud mikroplastů závisí na podmínkách životního prostředí. Mikroplasty jsou náchylné na UV záření a v závislosti na jejich hustotě dochází k sedimentaci. Hustota plastů pro spotřebitelské produkty se nachází v rozsahu od 0,85 do 1,4 kg/l. Většina polymerů typu polypropylen, polyethylen, mají menší hustotu než voda, proto se vznášejí na hladině, zatímco polymery polystyren nebo polyethylentereftalát o větší hustotě než voda, mohou skončit až na samém dně. Biofilmy, které se kolonizují na mikroplastech, zvyšují jejich hustotu a způsobují také sedimentaci částic. [24]

Vysoké koncentrace se nacházejí v blízkosti průmyslových center a v metropolitních oblastech, dále v polouzavřených mořích jako je Karibik nebo Středozemní moře. Detekce malých rozdílů v koncentracích kvůli velkému prostoru je poměrně obtížná. Vysoká variabilita počtu malých částic je způsobena povětrnostními podmínkami a lokálními vodními proudy. Jejich koncentrace na mořské hladině se měří při nízkých rychlostech větru. Kvůli křehnutí a fragmentaci větších plastových předmětů, které jsou přítomny v oceánech, je předpovězeno, že celkový počet mikroplastů v budoucnosti bude narůstat [6].

2.1.1 Mořská voda

Vznášející se makroplasty a mikroplasty se kumulovaly v Severním a Jižním Atlantiku, Pacifiku a Indickém oceánu. V Severním Pacifiku byl výskyt mikroplastových částic většinou ve formě fragmentů, filmů a vláken menších než 5 mm ve 3 případech z 11 dokonce větší než planktonu. [6]

Na hladině se pohybují v rozsahu od 0 do 12,3 částic/ m^2 a přibližně 8700 částic/ m^3 (8,7 částic/l). Mnohem vyšší koncentrace jsou k nalezení ve vodním sloupci 1 mm pod mořským povrchem – 195 částic/l, většinou se jedná o alkydové barvy a polyakrylátové nebo polystyrenové polymery. Pod touto vrstvou se ve vodním sloupci očekává menší koncentrace. [6]

Značně vyšší koncentrace byly zaznamenány v nedávné studii, provedené v jiho-východní části Pacifiku nedaleko Britské Kolumbie. Nejnižší hodnoty byly naměřeny

na moři, zatímco ty nejvyšší poblíž pobřeží. Přibližně 75 % všech mikroplastů tvořily vlákna, jejich množství rostlo směrem k pobřeží. Velké hodnoty byly nalezeny v ústí řeky Jang-c'-ťiang v Číně v hloubce 1 m – 4137 částic/ m^3 . [6]

2.1.2 Sedimenty

Koncentrace mikroplastů v sedimentech a na plážích v místech, která jsou zalita při přílivu a odkryta při odlivu, má tendenci být vyšší než na hladině a ve vodním sloupci. Na belgických plážích se průměrně objevilo 93 částic na kilogram sedimentu. Z 88 % se jednalo o vlákna, 7 % zaujímaly granule a 5 % film. V sedimentech Severního Atlantiku, v jihozápadní části Indického oceánu a ve Středozezemním moři v hloubkách od 300 do 3500 m bylo detekováno 28 až 800 mikroplastů/l. Výhradně byla nacházena vlákna. Ta byla dominantní i v sedimentech na Kamčatce v jihozápadním Pacifiku v hloubkách od 4869 do 5766 m. [6]

Vyhodnocení sedimentů na dvou plážích v Itálii prokázalo 1108 částic/ m^3 v severní pobřežní části a v jižní 108 částic/ m^3 . Příčina rozdílu v koncentracích je zřejmě proudění vzduchu a vody. Koncentrace mikroplastů na plážích ve Švýcarsku dosahovaly hodnot od 20 do 7200 částic/ m^3 . [21]

Maximálně 400 částic na kilogram sedimentu byl reportováno v belgické studii v sedimentech v pobřežních přístavech. V 1 kilogramu sušiny sedimentu zaznamenali v Nizozemsku ve Waddenském moři 770 a v ústí Rýna 3300 částic. [31]

2.2 Sladkovodní prostředí

Donedávna nebyla distribuce mikroplastů ve sladkých vodách popsána. V posledních letech vědci začali detekovat mikroplasty v řadě sladkovodních systémů napříč všemi kontinenty. Plasty větší než 5 mm byly zaznamenávány v jezerech, řekách a jejich ústích. [7]

Množství mikroplastů je závislé nejen na lokaci, ale také na metodě vzorkování (velikost sítě) a analytických metodách. Je zřejmé, že větší síta nezadrží malé částice, takže celkový počet částic ze vzorků bude menší, než v případě použití malých sítí. Výpočetní metody také nemusí detekovat částice menších rozměrů nebo mohou charakterizovat neplastické částice jako plastické. Porovnávání interpretovaných vý-

sledků by kvůli těmto aspektům mělo být prováděno s velkou péčí. [18]

2.2.1 Povrchové a podzemní vody

Mikroplasty byly nalezeny v Severní Americe a v povodí v Los Angeles, v North Shore Channel v Chicagu. V horním toku se objevilo cca $1,94 \text{ částic}/m^3$, v dolním $17,93 \text{ částic}/m^3$. Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána v kanálu u jaderné elektrárny ($136,92 \text{ částic}/m^3$). [6]

Studie reportovaly o průměrném výskytu mikroplastů v Lake Huron (Huronské jezero) v Kanadě – $43 \text{ tisíc částic}/km^2$. Nejvíce jich bylo poblíž metropolitních oblastí, které reprezentují největší zdroj znečištění. [31] Mikroplasty se objevily i v Řece svatého Vavřince i v dalších velkých jezerech – Lake Superior (Hořejší jezero) a Lake Erie (Erijské jezero), kde byla ze všech nejvyšší koncentrace směrem k městům Detroit, Cleveland a Erie. 81 % mikroplastů bylo menších než 1 mm, v nejhojnějším počtu se jednalo o pelety a vlákna, zelené a modré kulovité částice s podobnou velikostí, tvarem a chemickým složením. Zdroje uvádějí ve švýcarském Ženevském jezeru $0,048 \text{ částic}/m^2$. [6]

Během monitoringu proběhlém v roce 2012 bylo v řece Dunaj naměřeno průměrně $0,938 \text{ částic}/m^3$. Za nárůst koncentrace oproti roku 2010 má zásluhu únik vody z potrubí továren na výrobu plastů a silné deště, které spláchly plasty do řeky. [21] Podobná studie se provedla i ve Francii na řece Rhôně, koncentrace mikroplastů na hladině byla $0,29 \text{ částic}/m^3$ a šlo především o fragmenty a vlákna [21].

Sedimenty z břehu řeky Rýn a Mohan obsahovaly $228 - 3763$ a $786 - 1368 \text{ částic}/kg$ polyethylenových, polypropylenových a polystyrenových mikročástic. V italském jezeře Garda byly vyhodnocovány sedimenty ze dvou pláží. Koncentrace mikroplastů byla vyšší na severním pobřeží ($108 \text{ částic}/m^2$) kvůli převládajícím směru větru a cirkulaci vody. Nejčastěji se jednalo o fragmenty PS, PE a PP, objevily se i PA a PVC. [6]

V Asii se objevilo malé množství mikroplastů v mongolském horském jezeře Chövsgöl. Koncentrace jsou nízké – $0,0203 \text{ částic}/m^2$, v okolí jezera se totiž nenachází žádný průmysl a hustota obyvatel je zde nízká. [6] Vždy se jednalo jak o primární, tak sekundární mikroplasty o různém složení. [7]

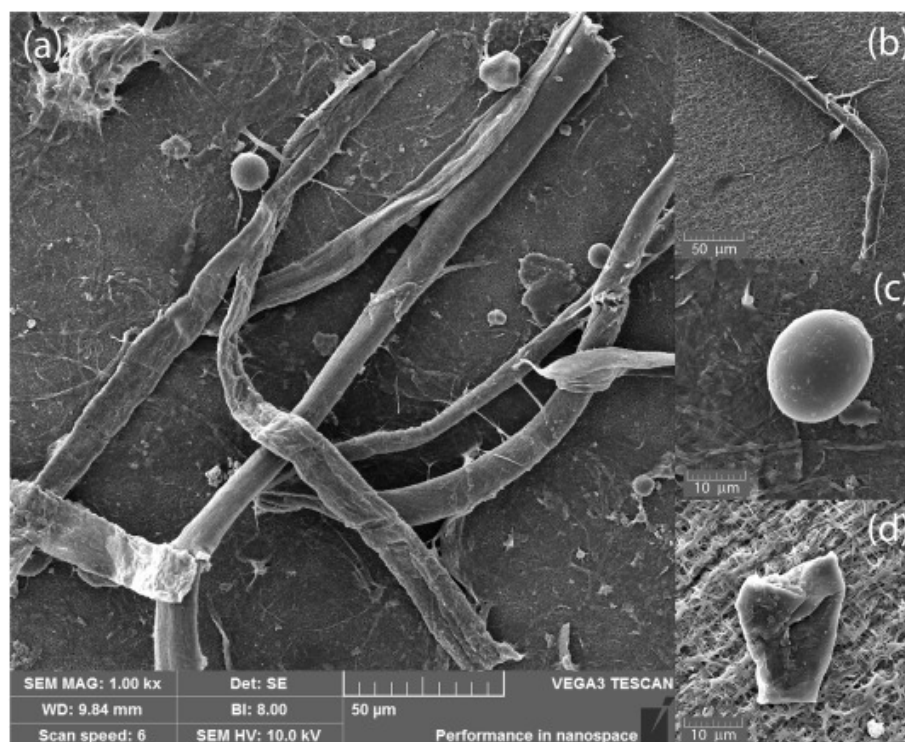
2.2.2 Pitná voda

Zatímco úprava pitné vody poskytuje efektivní bariéru širokému spektru částic šířící se vodou, pravděpodobně včetně mikroplastů, některé komponenty a distribuční sítě těchto úpraven jsou vyrobeny z plastů. Jejich erozí nebo degradací mohou přispívat mikroplasty do pitné vody. Podobně se zdrojem mikroplastů v pitné vodě mohou stát plastové láhve nebo víčka balených vod. [18]

V České republice byly testovány 3 úpravní pitné vody, zásobující různý počet obyvatel, používající odlišné mechanismy pro úpravu vody. Důvodem pro odběr vzorků ze 3 různých úpraven bylo zabránění náhodné přítomnosti nebo absenci mikroplastů, která by mohla nastat při odběru vzorku z jedné oblasti. Vzorky byly odebrány před a po úpravě vody. Je předpokládáno, že hodnoty koncentrací jsou ovlivněny okolním prostředím, včetně lidské činnosti a momentálními klimatickými podmínkami. Mikroplasty byly nalezeny ve všech vzorcích vody v koncentracích od 1473 ± 34 do 3605 ± 97 částic/l v neupravené vodě. Bylo identifikováno 12 různých materiálů tvořících mikroplasty, v největším zastoupení byl PET, PP, PE v různých velikostech, nejvíce v rozsahu od 1 do 10 μm , a tvarech – fragmenty a vlákna převyšovaly kulové částice. Upravená voda obsahovala 338 ± 76 do 628 ± 28 částic/l v závislosti na testované úpravě. Z výsledků analýz bylo dokázáno, že úpravní vody byly schopné odstranit přibližně 70 – 80 % mikroplastů v závislosti na použitých čistících technologiích. Nejmenší efektivita byla zaznamenána u úpravní, která využívala pouze pískovou filtraci. Zbylé dvě úpravní využívaly dvoustupňovou separaci skládající se ze sedimentace a následné pískové filtrace a flotace, kterou následuje také písková filtrace. Dodatečně byla použita filtrace granulovaným aktivním uhlím. Efektivita v obou případech byly téměř shodné. Dále z výsledků vyplývá, že by mohl existovat jistý vztah mezi tvarem mikroplastů a efektivitou použité technologie. Kulovité částice se totiž ve všech případech, jak v neupravené, tak upravené vodě vyskytovaly nejméně – 7 – 20 % z celkového počtu částic. [20]

2.3 Půdní prostředí

Mikroplasty vstupují i do zemské půdy kvůli odhazování odpadků, skládkování a aplikaci kalů z odpadních vod do půdy. Prozatím ale existuje extrémně málo



Obrázek 2.1: Různé tvary mikroplastů: (a) vlákna, (b) kulové částice, (c) fragmenty [20]

dat zabývající se kontaminací půdy mikroplasty, nicméně lze předpokládat, že to je jeden z primárních zdrojů. [6]

V závislosti na konkrétním území znečištění půdy může dosahovat znečištění půdy mikroplasty až čtyřnásobku oproti kontaminaci v mořském prostředí. Oproti mořskému prostředí, kde se snažíme o zabránění jejich vstupu, prostřednictvím hnojiv a kalů z odpadních vod využívaných v zemědělství je cíleně vpravujeme do zemské půdy např. ve formě mikrovláken. Výskyt mikroplastů představuje asi podobná rizika jako u vodních ekosystémů. Nejenom, že je může kdejaký živočich vstřebat, mohou být médiem k transportu choroboplodných zárodků, vzhledem k předchozímu průchodu kanalizací. Ovlivňovat mohou i chování a kondici půdní mikroflóry a tím i celý koloběh živin v půdě a její provzdušněnost. [5]

3 Vliv mikroplastů na zdraví a životní prostředí

Vědecká sféra se ale teprve nedávno začala zajímat o problematiku mikroplastového znečištění a jeho případného vlivu na organismus a životní prostředí, a proto vyvstává mnoho otázek, na které dosud nejsou známy odpovědi, a stále se o nich spekuluje. Narůstá však množství důkazů, které upozorňují na to, že fyzikální a chemické vlastnosti mikroplastů mohou ovlivňovat ekosystémy. [8]

3.1 Chemické účinky

Plasty jsou vysokomolekulární látky, které jsou považovány za biologicky inertní. Mnoho plastických produktů ale obsahuje aditiva pro zlepšení a úpravu jejich vlastností, např. barviva, plasticizéry, UV stabilizéry a další, které se mohou desorbovat do polymerní matrice. [24] Ve vodních systémech se však vyskytují mikroplastové fragmenty, které díky své velikosti pronikají do buněk a mohou chemicky reagovat s biologicky důležitými molekulami a negativně tak ovlivňovat endokrinní systém organismů. [10] Účinek těch nejmenších mikročásteček v rozsahu velikosti do 240 nm, tedy nanoplastů, je zaznamenáván na buněčné a tkáňové úrovni. 99 % jich projde trávicím traktem, nicméně zbylé 1 % je schopno dostat se do krevního oběhového systému, kde setrvává až 48 hodin. [21] Mikroplasty mohou získat přístup k veškerým orgánům v lidském těle, což může mít za následek fyziologické poškození orgánů, které vede ke vzniku tumorů a dalších negativním účinkům na reprodukci a vývoj. [10]

3.1.1 Transportní médium

Mikroplasty mohou vystupovat jako transportní médium a jsou schopny se transportovat na velmi velké vzdálenosti, dokonce až na Arktidu. Díky jejich velkému měrnému povrchu, hydrofobnímu povrchu a chemickému složení, jsou schopny absorbovat a akumulovat perzistentní, biakumulativní, vysoce toxické a těžce odbouratelné látky a kovy. Jsou to například látky jako DDT – dichlordifenyiltrichlorethan a PCB – polychlorované bifenylly. [31] Díky těmto vlastnostem jsou mikroplasty hrozbou stejně jako pro jiné organismy, tak i pro člověka. Dostávají se do těla při přijímání potravy nebo při pití a dochází tak k vystavení karcinogenním a dalším škodlivým látkám nebo k přenosu bakterií. [8]

3.1.2 Přenašeči patogenů

Některé bakterie způsobují degradaci uhlovodíků, čímž potenciálně ovlivňují fragmentaci a degradaci plastů. Pouze několik studií se zabývá mikroplasty jako přenašeči různých exotických druhů a patogenů. Mikroplasty nemusí sorbovat pouze chemické látky, ale také na nich mohou mikroorganismy vytvářet biofilmy. Byla popsána mikrobiální komunita vyvinutá k životu v plastickém prostředí, tzv. „plastisphere“, která se vyskytovala na plastech v námořních troskách v Jižním Atlantiku. [31] Druhy rodu *Vibrio* jsou však považovány za lidské patogeny a mikroplasty tak figurují jako přenašeči patogenů a ovlivňují hygienickou kvalitu vody.

3.2 Fyzikální účinky

Mikroplastické kontaminanty se mohou do těla organismů transportovat několika způsoby, nejčastěji perorálně, inhalačně nebo skrz pokožku. Mikroplasty jsou díky své nízké hustotě schopny plout na hladině a jsou tak snadno přístupné pro řadu živočichů. [10] Účinky mikročásteček a mikrovláken se projevují po požití vodních organismů, jako jsou drobní korýši, ryby, želvy, ptactvo apod., kteří je zaměňují s potravou v domněnku, že se jedná o jejich přirozenou kořist. Mikroplasty jim škodí v trávicím traktu, protože ovlivňují další zpracování a přísun potravy. Získávají totiž falešný pocit nasycení a následně jim chybí potřebný příjem živin. Větší hroz-

bu dokonce představují mikrovlákna oproti částicím obvyklých tvarů, protože mají tendenci se zasekávat v trávicí soustavě, kde se stávají překážkou a ohrožují tak růst, reprodukci a způsobují vyhladovění drobných živočichů. [16, 8] Mikroplasty ovlivňují nejen živočichy, kteří je požili přímo, ale i další živočichy konzumující již kontaminované jedince. Jedná se o velmi nebezpečný proces, který by mohl mít dopad na celý potravní řetězec.

3.3 Příklady vlivu mikroplastů

Dostupné informace ukazují, že široké spektrum vodních živočichů je náchylné na požití mikroplastů o různých velikostech a chemickém složení. Jejich toxikologické účinky zůstávají více neprozkoumané pro sladkovodní druhy. [31]

Mikroplasty se stávají v životním prostředí téměř nezničitelné. Potenciální dopad těchto materiálů je poměrně těžce měřitelný a stává se obávaným zdrojem. Byl částečně demonstrován na různých druzích bezobratlých, ryb a obojživelníků atd. Výsledky prokázaly, že požití plastů organismy je závislé také na ročním období, místě výskytu a velikosti plastu. [7]

3.3.1 Reprodukce a vývoj ryb

Poprvé vědci dokázali, že odpad ve vodách ve formě mikročástic může způsobovat zakrnění ryb, které jsou jim vystavěny již ve vývojovém stádiu, v horším případě smrt ještě před dosažením reprodukčního věku. Mohou také ovlivňovat chování dalších živočichů, které se rybami živí. Studie byla provedena na okounech v larválním stádiu. Larvy okouna preferovaly mikroplasty před jejich skutečnou potravou. Plankton, jakožto jejich přirozený zdroj potravy, ignorovaly. U ryb, které se narodily do prostředí bohatého na mikroplasty, se snižoval počet líhnutí a docházelo k ovlivnění dospívání. Chemické signály, které ryby normálně varovaly před přítomností predátora, byly také ignorovány. [9].

Vyšetřován byl například hrouzek obecný, malá kaprovitá ryba z francouzských vod. U 12 % těchto ryb se objevily mikroplasty v jejich trávicím traktu.

3.3.2 Vodní blechy

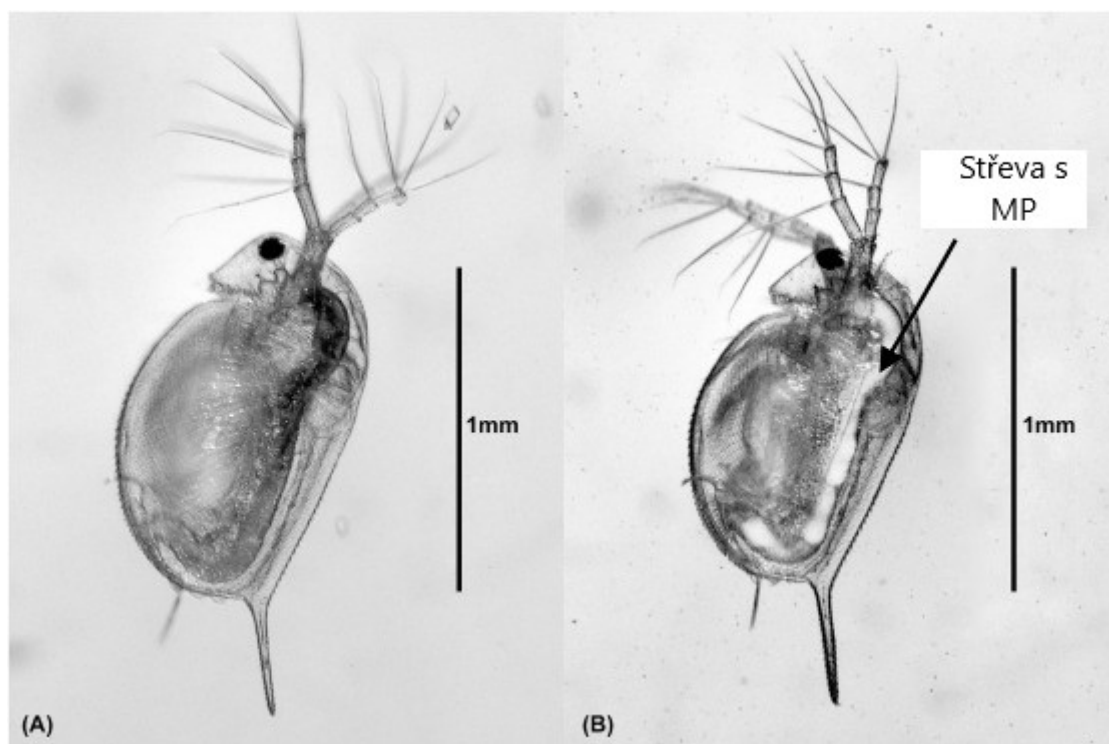
Pokusy byly prováděny i na perloočkách, známých též jako vodní blechy. Experimenty ukázaly, že tyto drobné organismy jsou schopny pozřít plastové částičky o rozměrech řádově tisícín milimetru, které ovlivňují jejich mobilitu a příjem živin. [28]

Více byla prozkoumána hrotnatka velká (*Daphnia magna*), známý modelový druh reprezentující sladkovodní zooplankton figurující na spodní úrovni potravního řetězce, která velmi ochotně požívala mikroplasty v laboratorních podmínkách. [24] Během experimentu byl použit standardizovaný materiál o konkrétních velikostech a rozměrech. Mikroplasty se objevily v jejím střevním epitelu a hromadily se do lipidových úložišť. To se stalo předmětem většího zájmu, protože mikroplasty pronikající do tkání mohou způsobovat vážnější dopady. [31]

Krátkodobé expozici mikroplastů ve formě 1 a 100 μm polyethylenových mikročástic o hustotě 0,96 g/cm^3 (HDPE), které jsou známé v nespočetném množství aplikací svojí velkou stabilitou a odolností vůči tahu, korozi a oděru, byla vystavena hrotnatka velká o koncentracích 12,5 a 400 mg/l. Požití 1 μm částiček způsobilo neobvyklé chování, jakoby uvěznění na vodní hladině a imobilizaci. Vznášející se 100 μm částice, které nemohly být spolknuty hrotnatkou kvůli své velikosti, se připojily ke karapax, vnější ochraně těla, a zase se odpojily, čímž nezpůsobovaly žádné negativní účinky. Výsledky podtrhují fakt, že s ohledem na vysokou koncentraci mikročástic může vznikat nepříznivý efekt na sladkovodní zooplankton. Musí se nicméně objasnit, zda se mohou takové koncentrace vyskytovat v životním prostředí a tyto výsledky mohou mít v budoucnu další dopad, speciálně v kombinaci s dalšími chemickými látkami. [24]

3.3.3 Mikroplasty v kombinaci s těžkými kovy

Některé studie se zaměřovaly na zdravotní riziko mikroplastů v kombinaci s ostatními kontaminanty, které se mohou používat jako plastická aditiva. Akumulace a distribuce těžkých kovů je selektivní, protože je zapotřebí specifických proteinů. Byly demonstrovány kovy např. Cd, Cr, Cu, Fe, Pb a Zn, které se akumulovaly především v játrech, ledvinách, žlábrách a svalech ryb. [17] Cílem studie bylo zjistit vliv mik-



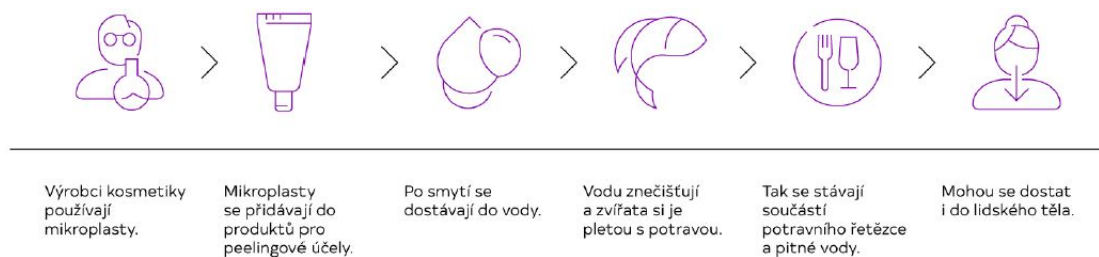
Obrázek 3.1: *D. magna* před (A) a po vystavení (B) PE částicím (upraveno dle [24])

roplastů na akumulaci kadmia v těle zebřičky (*Danio rerio*), sladkovodní kaprovité rybě oblíbené k různým toxikologickým pokusům. Výsledky prokázaly, že přítomnost mikroplastů zvýšila koncentraci kadmia v žábřácích a vnitřnostech, což způsobilo poškození a záněty tkání. Analýza tedy dokázala chronické účinky expozice mikroplastů v kombinaci s těžkými kovy. [10]

Představena byla i studie s medakou japonskou (*Oryzias latipes*), která měla vyhodnotit příjem kontaminantů z mikroplastů a jejich výsledné účinky. [6] Bylo prokázáno, že vysoká koncentrace mikroplastů má za následek snížení příjmu potravy, se kterým souvisí účinky na fyziologické funkce.

3.4 Potenciální vliv na lidské zdraví

Potenciální nebezpečí spojené s mikroplasty představují částice v souvislosti s jejich fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Riziko zahrnuje i vliv monomerů, aditiv a dalších nebezpečných látek a biofilmy. Mikroplasty totiž mají relativně velký povrch a jejich hydrofobní vlastnosti umožňují absorbovat chemikálie z okolní vody. Tím je zvýšené riziko příjmu karcinogenních a jiných škodlivých látek do těla při



Obrázek 3.2: Vstup mikroplastů do lidského těla [21]

konzumaci mořských plodů.

Teoreticky je nebezpečí spjaté s toxicitou a formou, kterou je člověk mikroplastům vystaven. Ta samá látka může mít různý efekt v závislosti na množství, tedy jak velké dávce je člověk vystaven, a také na způsobu příjmu mikroplastů do těla – inhalací nebo při příjmu potravy. [18]

Z dostupných údajů se stále přesně neví, jaké mají mikroplasty zdravotní následky. Počet mikročástic, který se dostává do těla, by mohl sloužit alespoň jako varovný signál. [23] Byly provedeny studie, které odhalily přítomnost mikroplastů v lidském organismu. Vědci odhalili úlomky o velikosti 100 nm až 5 mm devíti různých plastů v lidských výkalech v průměru 20 částic na 10 gramů materiálu. Nejčastěji se jednalo o PP a PET, tedy polymery tvořící nápojové obaly. Mezi další patřily polymery využívající se jako různé nádoby nebo nákupní tašky, dále polymery s použitím v automobilovém průmyslu a elektronice. [14]

Vědci, kteří použili stravovací doporučení americké vlády, vypočítali na základě několika předchozích studií, které měřily koncentraci mikroplastů v rybách, korýších, cukru, pivu, ve vodě i v městském ovzduší, kolik částic pozře člověk za rok. U dospělých se hodnoty pohybovaly kolem 50 tisíc částic, u dětí o 10 tisíc méně. Většina druhů jídla a nápojů však nebyla testována, takže jsou stále mezery v údajích. [23]

Škodlivost mikroplastů zatím nebyla prokázána, k závěrům o jejich vlivu nelze docházet přímými experimenty na člověku. Předpokládá se, že jejich dopad je stejný jako u ostatních organismů. Plasty jako takové jsou považovány za biologicky inertní, ale jejich produkty mohou obsahovat zbytkové monomery (např. vinylchlorid, bisfenol A nebo styren), které jsou toxické, a různá aditiva, která mají za úkol zlepšovat jejich vlastnosti. Podle způsobu požití, inhalací nebo přímým požitím, jsou mikroplasty dále transportovány buď do plic, nebo do gastrointestinálního traktu.

Vdechnuté částice o velikosti maximálně $2,5\ \mu\text{m}$ jsou schopny procházet tkáňovým epitelem, a proto negativně ovlivňují respirační a kardiovaskulární systém. Již zmíněná aditiva a látky vylučované z plastů mohou způsobit rakovinu plic a záněty dýchacích cest. Játra a slezina vylučují částice v gastrointestinálním traktu, čímž následně může dojít k zánětlivým onemocněním tkání. [10]

Nicméně ze stanoviska Státního zdravotnického ústavu vychází, že toxicita mikroplastových vláken je zanedbatelná a je nesmyslné se jí více speciálně zabývat. Při kontrole pitné vody stačí využívat běžných stávajících kontrol na přítomnost částic a v případě zvýšených hodnot dodržovat běžná opatření. [16]

4 Analýza mikroplastů

V současné době neexistuje standardní metoda pro odběr vzorků a analýzu mikroplastů. Vzorkování a analýza zahrnují několik komplexních kroků. Prvním je vzorkování, následuje extrakce vzorku a jeho separace. V poslední fázi dochází k jeho identifikaci, charakterizaci a kvantifikaci. Zkoumané médium (voda, splaškové kaly, odpadní voda) určuje proces vzorkování a přípravy. [18]

4.1 Příprava vzorku

Vzorky mikroplastů mohou být získány pomocí vlečné sítě tažené napříč vodní hladinou nebo shromažďováním vzorků vody, ze kterých se částice později extrahují. Na počátku probíhá čištění vzorku, které zahrnuje filtraci. Následuje separační proces, při kterém se využívají fyzikální a chemické vlastnosti zkoumaných látek, jako je hustota, elektrostatická síla, velikost, tvar a rozměr. [10] Příprava vzorku je do jisté míry závislá na jeho povaze. Kontaminované vzorky budou vyžadovat více přípravy, zatímco upravená pitná voda a balená voda jsou relativně čistá média, proto nebudou nutné všechny kroky jako o ostatních vzorků. [18]

4.1.1 Separační metody

Hustotní flotace

Extrakční proces založený na separaci podle hustoty se nazývá hustotní flotace. Vzorky jsou smíchány s kapalinou definované hustoty, nejčastěji se jedná o nasycený solný roztok, např. NaCl nebo NaI, čímž je umožněno lehčím částicím se vznášet, těžším se naopak potápět. Další čištění vyžaduje použití chemických nebo enzymatických metod, které odstraní organické a anorganické kontaminanty. Mikroplasty jsou odebrány ze supernatantu a zfiltrovány. [18]

Roztok NaCl je jeden z nejběžnějších a nejlevnějších roztoků využívající se při extrakci mikroplastů pouhým promícháním. Nicméně částice menší než 1 mm byly odděleny pouze ze 40 %. [10]

Elutriace

Další separační metodou je elutriace. Je to proces, který separuje částice pomocí proudícího plynu nebo kapaliny proti směru sedimentace na základě jejich velikosti, tvaru a hustoty. Tato metoda je většinou používána pro částice menší než 1 μm . [10]

Metoda využívající elektrostatických vlastností

Metoda založená na principu elektrostatických vlastností se jeví oproti ostatním jako rychlá a nenáročná. Využívá elektrostatické odlučovače Korona-Walzen-Scheider, které se používají k třídění plastů i jiných materiálů a při detekci kovů. [21] Matrice se dostává přes vibrační dopravník do rotačního kovového bubnu a následně do oblasti s elektrodou o elektrostatickém napětí až 35 kV. [10]

Vzduchová flotace

Vzduchová flotace je proces, který je využíván k separaci pevných a kapalných fází. Nečistoty včetně mikroplastů a mikroorganismy z povrchových vod po přidání koagulantu jsou vysráženy do vloček, které jsou následně unášeny proudem vzduchu k hladině, kde tvoří vrstvu a mohou být odebrány.

Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem

Vysokotlaká extrakce rozpouštědlem (PFE = pressurized fluid extraction) je metoda, která se běžně využívá při extrakci polutantů z půd, sedimentů a odpadů. Použitím organického rozpouštědla při subkritických tlakových a teplotních podmínkách dochází k separaci mikroplastů od vzorku. Metoda však s sebou přináší nežádoucí dopady, např. změny morfologie částic. [10]

4.2 Detekce mikroplastů

Vzhledem k většímu zájmu prozkoumat výskyt mikroplastů v životním prostředí, přibývají možnosti, kterými je lze detekovat. Kvůli odlišným principům použitých metod je často velmi obtížné srovnávat jejich výstupy. Jde především o nesrovnalosti při určování nejnižších a nejvyšších hranic detekovaných fragmentů a v samotném výběru techniky detekce. [10]

Existuje několik přístupů, jak určit chemické složení a velikost částic. Mezi ty nejpoužívanější patří spektroskopický, dále se využívá termoanalytický a chemický. [18]

4.2.1 Optická mikroskopie

Částice v koncentrátu mohou být identifikovány opticky ve filtračních koláčích pomocí optické mikroskopie bez, nebo se značkováním pomocí barviv. Jedná se o metodu, která je snadná, rychlá a levná, na druhou stranu je zde spousta faktorů, které ovlivňují přesnost výsledku, a nemůže jednoznačně potvrdit, zda se jedná o plastové částice. [18]

4.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Detekce částic je možná pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Jedná se o přímou metodu, která je velmi přesná a není nutná kalibrace. Díky ní je možné spočítat množství částic. Kromě koncentrace částic v definovaném objemu získáváme informace o jejich tvaru a velikosti. Touto metodou je možná analyzovat částice o velikosti až $1\ \mu$. [2, 10]

Využitím elektronové skenovací mikroskopie může být dosaženo velmi kvalitních obrazů zkoumaných částic, nelze však využít identifikaci dle zabarvení, čímž je analýza omezená jen pro specifické částice. Spojení SEM s EDS se dosáhne zobrazení uhlíkového řetězce, tedy odlišení plastových fragmentů od anorganických částic. [10]

4.2.3 Spektroskopické metody

Spektroskopická metoda se používá k identifikaci chemické struktury polymerů porovnáváním jejich absorpčního nebo emisního spektra se spektrem referenčním. FTIR je velmi dobře zavedená, relativně rychlá a spolehlivá spektroskopická metoda, která společně s mikroskopem umí identifikovat částice v rozsahu od 10 do 20 μm . Ramanova spektroskopie je metodou pomalejší, ale je schopna identifikovat částice od 1 do 20 μm . [18]

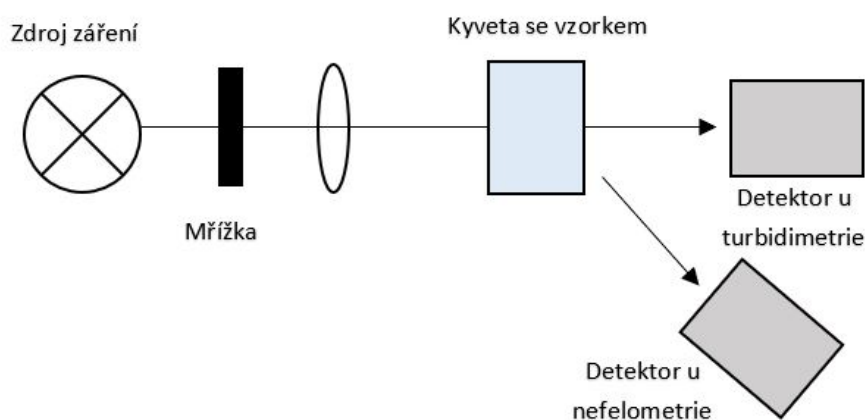
4.2.4 Termoanalytické metody

Během termoanalytických metod jsou vzorky pyrolyzovány v inertní atmosféře a jejich produkty vzniklé rozkladem jednotlivých polymerů analyzovány pomocí plynové chromatografie a charakterizovány hmotnostní spektrometrií GC-MS. Metoda je vhodná pro vzorky větší než 500 μm . [18, 10]

4.2.5 Chemické metody

Mezi chemické metody patří ICP-MS. Slouží k dekompozici vzorků a detekci specifických fragmentů polymerů. [18]

4.2.6 Nefelometrie



Obrázek 4.1: Schéma nefelometrie a turbidimetrie [15]

Nefelometrické postupy patří mezi běžné analytické metody. Jde o optickou metodu, při které se měří difuzně rozptýlené světlo na dispergovaných částicích. Jako světelný zdroj se používá helium – neonový nebo argonový laser. Měřený roztok v kyvetě je prosvěcován laserovým paprskem a rozptýlené světlo je sledováno detektorem, který bývá nastavený pod určitým úhlem. O lineárně uspořádaném přístroji mluvíme v případě velikosti úhlu od 5 do 35 stupňů. Konvekční nefelometry využívají detektor nastavený pod úhlem 70 až 90 stupňů. [25]

5 Teoretická technologie k odstranění mikroplastů

O odstranění mikroplastů různými procesy se dozvídáme jen z několika málo studií. Existuje ale spousta dat o částicích jím podobným, např. ve velikosti, hustotě nebo povrchovému náboji. [27]

Pro odstranění mikroplastů v úpravnách vod se využívají mechanismy, během kterých se mikroplasty koncentrují a přecházejí z kapalné fáze do pevné díky flokulaci (vyvločkování) a následné separaci sedimentací. Vzhledem k jejich hydrofobní povaze se očekává, že budou odstraněny spolu s dalším tukovým odpadem pomocí lapačů tuků. Jiné studie poukazují, že filtrace a ostatní terciální stupně čištění dokáží značně zredukovat množství mikroplastů. Odstranění je však závislé na vlastnostech jejich povrchu (drsnosti, hydrofobitě a povrchovému náboji) a velikosti filtrovaných částic. [18]

Byla provedena studie zaměřená na efektivitu různých technologií k odstraňování mikroplastů z výtoků úpraven vod. [27] Studie zahrnovala terciální čištění vody pomocí diskových filtrů, pískové filtrace, vzduchové flotace a čištění primárního výtoku pomocí membránového bioreaktoru. Všechny tyto metody odstranily mikroplasty větší než 20 μm z více než 95 %.

V současné době se využívá několik metod, které snižují množství mikroplastů ve vodě. Patří sem filtrace s různými filtračními náplněmi, jako je například písek nebo aktivní uhlí. Dále jsou využívány membránové procesy – ultrafiltrace, mikrofiltrace, nanofiltrace a reverzní osmóza. Metody se dají kombinovat a vždy se volí na základě velikosti přítomných částic. [21]

Procesy při čištění pitné vody umí efektivně eliminovat částice a koloidy v širokém rozsahu velikostí (od koloidních materiálů po částice velikosti několika milimetrů). Optimalizovaný proces byl schopen zachytit patogenní bakterie, které jsou

menší než $5\ \mu\text{m}$. Fyzikálně chemické vlastnosti mikroplastů určují mechanismus jejich odstranění. Odstraňování částic je obvykle rozděleno do několika fází. V první fázi – číření se využívá kombinace koagulace, flokulace, sedimentace/flotace a následně filtrace. Druhý stupeň zahrnuje membránové procesy. [18]

5.1 Číření

Proces číření zahrnující koagulaci je jeden z nejběžnějších způsobů odstraňování částic z pitné vody. Během koagulace jsou malé částice a koloidy destabilizovány přidávkou koagulantu, který způsobí agregaci částic do tzv. mikrovloček. Během pomalého míchání během flokulace se vločky zvětšují. Velké agregáty se potom ve vodě mohou usadit nebo se vznášet. Zbylé částice jsou odstraněny pomocí filtračního procesu s granulovým médiem, nejčastěji zrna písku o průměru $500\ \mu\text{m}$, ale mohou být použity i menší než $200\ \mu\text{m}$. Částice mezi $80 - 100\ \mu\text{m}$ neprojdou prostorem mezi zrny. Mohou být odstraněny i částice menší než $1\ \mu\text{m}$ v případě, že jsou přitahovány zrny písku, což závisí na velikosti, tvaru a náboji částic a hydraulických podmínkách ve filtru. [18]

Mikroplasty můžeme velikostně srovnávat s ostatními částicemi, které jsou z pitné vody odstraňovány, nicméně proces odstraňování nemusí fungovat jako u ostatních částic. Mikroplasty vzhledem ke své hydrofobní povaze mohou absorbovat organické látky, což může mít vliv na koagulaci, a tím celý separační proces. [18]

5.2 Membránové procesy

Membránové procesy mohou využívat difúzní membrány (reverzní osmóza) a porézní membrány (mikrofiltrace, ultrafiltrace, nanofiltrace). Skrz difúzní membránu se dostávají pouze rozpuštěné látky, žádné částice by neměly projít skrz. U porézních membrán určuje velikost póru částice, které mohou projít membránou. Typicky, mikrofiltrace zadrží částice $>1\ \mu\text{m}$, ultrafiltrace $>0,01\ \mu\text{m}$ a nanofiltrace $>0,001\ \mu\text{m}$. Pro všechny membrány jsou tyto mezní hodnoty pod velikostí mikroplastů, které byly detekovány v pitné vodě, a tak by žádné mikroplasty neměly projít skrz, do chvíle, kdy dojde ke zničení membrány. Tento závěr je v souladu s omezenými daty, která jsou v současnosti dostupné a týkají se odstranění mikroplastů z pitné vody

pomocí membrán. [18]

Mezi zkoumanými částicemi se objevují často i mikrovlákná, která pravděpodobně kvůli svým unikátním rozměrům, jsou schopna pronikat přes různé filtrace a sedimentace ve všech stupních čištění odpadních vod. [22]

5.2.1 Mikrofiltrace

Mikrofiltrace je proces, při kterém dochází k separaci částic na základě jejich velikosti. Při filtraci pomocí mikrofiltračních membrán je zapotřebí nejnižší tlak ($<0,2$ MPa) ze všech tlakových procesů. Velikost pórů se pohybuje od 500 nm do 10 μm . Mikrofiltrace se může využívat jako předúprava vody k jejímu dalšímu zpracování, např. reverzní osmózou nebo elektrodialýzou. Nejčastěji se zpracovávají emulze a suspenze. Své využití nachází v několika odvětvích průmyslu, např. v potravinářství je součástí při zpracovávání syrovátky nebo při odstraňování bakterií a kvasinek piva, dále při čištění a sterilizaci ovocných šťáv. Uplatňuje se i ke sterilizaci ve farmaceutickém průmyslu nebo v metalurgii při zpracovávání koloidních roztoků a disperzí kovů a jejich oxidů. [12]

5.2.2 Ultrafiltrace

Ultrafiltrační membrány mají velikost pórů od 3 do 50 nm a částice zachytávají na základně síťového efektu. Potřebné pracovní tlaky se pohybují v rozsahu od 0,1 až do 0,5 MPa, což je více než v případě mikrofiltrace, ale podstatně méně než při reverzní osmóze. Využití nachází ultrafiltrace při čištění a zahušťování roztoků vysokomolekulárních látek, např. proteinů a polysacharidů. Princip spočívá v přivedení roztoku na membránu, skrz kterou část modulu prochází a mluvíme o tzv. permeátu, který je ochuzený o částice, a část modulu, nazývaný koncentrát, který se odvádí. Ultrafiltrace se využívá podobně jako mikrofiltrace v potravinářském průmyslu, dále jako předúprava vody pro další procesy nebo ve strojírenství při údržbě odmašťovacích lázní a separaci ropných látek z odpadních vod. [12]

5.2.3 Nanofiltrace

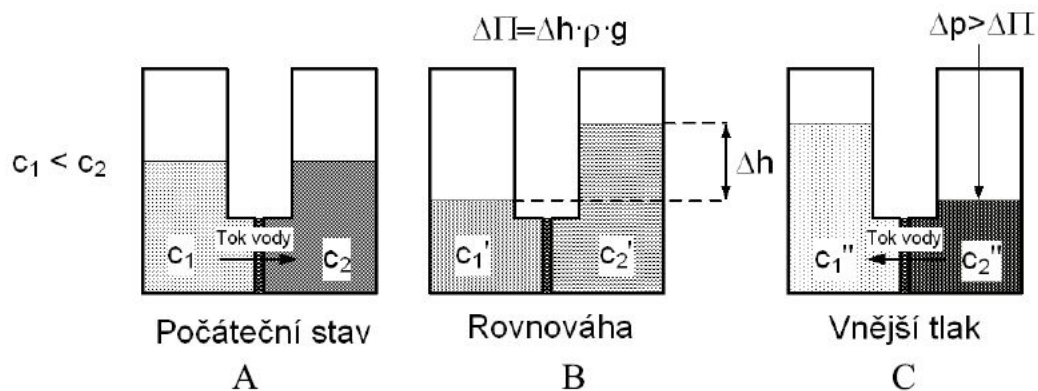
Proces nanofiltrace využívá membrány s velikostí pórů od 1 do 3 nm. Membrány mohou nést funkční skupiny, nejčastěji se záporným nábojem. Využívá se síťového efektu, efektu rozpouštění molekul na membráně, difuze skrz membránu a desorpce na druhé straně membrány. Provozní tlaky jsou v rozsahu od 0,5 do 1,5 MPa. Nanofiltrací membrány se uplatňují při změkčování vody vzhledem k jejich schopnosti selektivně zachycovat vícemocných iontů. Využití nachází i při odstraňování pesticidů, patogenních látek a prekursorů chlorovaných derivátů organických látek, které vznikají při dezinfekci vody. [12]

5.2.4 Reverzní osmóza

Reverzní osmóza je proces, při kterém dochází k zachycení rozpuštěných solí a nízkomolekulárních složek na membráně na základě rozdílných koncentrací v roztoku. Při osmóze dochází k toku vody semipermeabilní membránou ve směru do koncentrovanějšího tak, aby došlo k vyrovnání tlaků. Rozdíl hladin na obou stranách membrány odpovídá osmotickému tlaku. Při reverzní, tedy obrácené, osmóze se aplikuje tlak, který po vyrovnání s osmotickým, způsobuje zastavení toku membránou. Při jeho dalším zvýšení umožňuje tok vody z místa s vyšší koncentrací do místa s nižší koncentrací. Tímto způsobem lze od sebe oddělit vstupní proud na permeát a retentát, protože semipermeabilní membránou projdou jen určité složky a nízkomolekulární látky se zakoncentrují před membránou. Reverzní osmóza se využívá při přípravě vody s co nejnižší solností. Pracovní tlaky jsou výrazně větší než u předchozích membránových procesů. Při úpravě mořské vody se volí v rozsahu od 5 do 7 MPa, u brakických vod od 3 do 5 MPa a u povrchové vody od 1,5 do 1,8 MPa. [12]

5.3 Filtrace pomocí nanovlákných filtrů

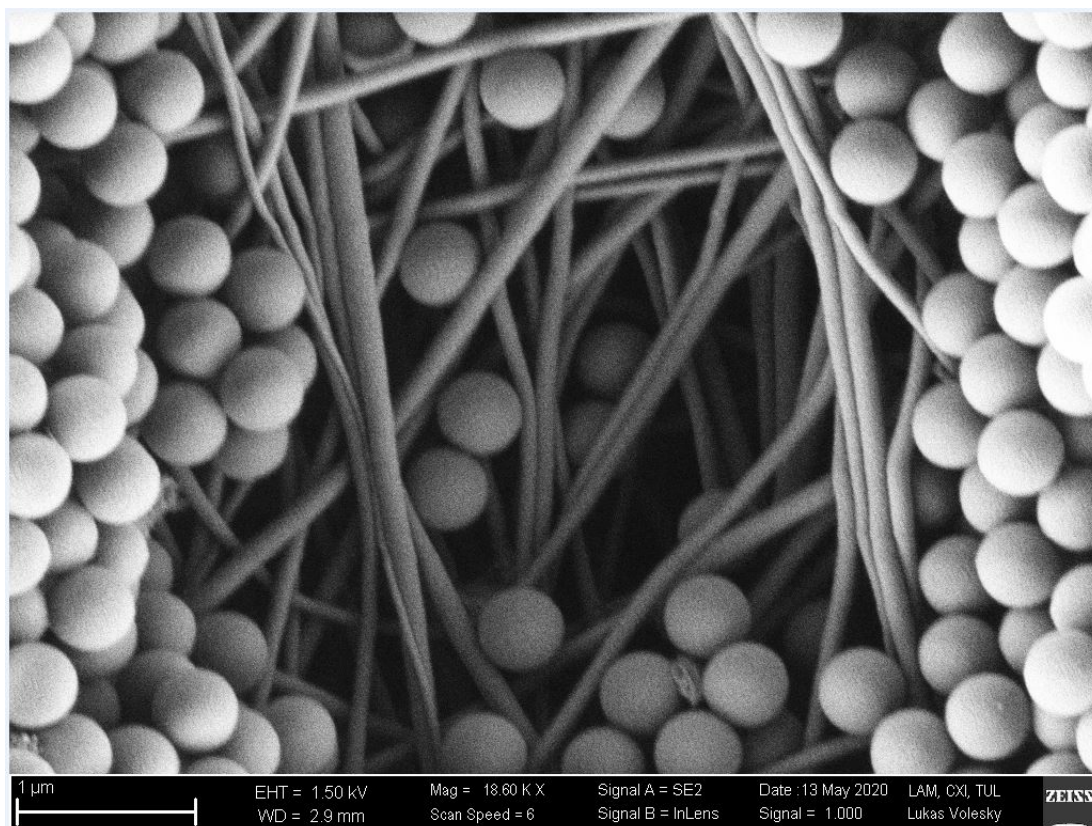
O vláknech s průměrem menším než 1 μm mluvíme jako o nanovlákních. Nanovlákně textilie díky vysokému specifickému povrchu a malé velikosti pórů mají velmi dobré filtrační vlastnosti, a proto mají předpoklad k širokému využití. Mezi další výhody patří specifické okrajové podmínky proudění a také použití malého



Obrázek 5.1: Schéma reverzní osmózy [12]

množství materiálu. Nevýhodou však zůstává nízká mechanická odolnost, která s sebou přináší špatné odstranění filtračního koláče. [2, 11] Špatná mechanická stabilita se řeší např. nosičem, tzn. podpůrnou vrstvou.

Nanovláknům, jejich charakterizaci a vlastnostem nanovláknenných filtrů je věnována celá následující kapitola.



Obrázek 5.2: Snímek ze SEM: 500 nm částice na PAN vláknech

6 Nanovláknenné filtry

6.1 Vlastnosti nanovláken

6.1.1 Specifický povrch

Částice jsou kromě síťového mechanismu zachytávány díky jejich interakci s povrchem vláken. Z toho vyplývá, že čím větší je jejich povrch, tím větší je pravděpodobnost záchytu. [11] Ze znalostí průměru a tvaru průřezu vlákna se určuje specifický povrch vlákna, který se udává nejčastěji v jednotkách m^2/g .

Výpočet měrného povrchu jednoho gramu vlákna o kruhovém průměru vyjadřuje vztah 6.1, kde A_{SP} je měrný povrch, S_{PL} plocha pláště při zanedbání podstav, ρ hustota vlákna a d průměr vlákna. [11]

$$A_{SP} = \frac{S_{PL}}{m} = \frac{4}{\rho \cdot d} \quad (6.1)$$

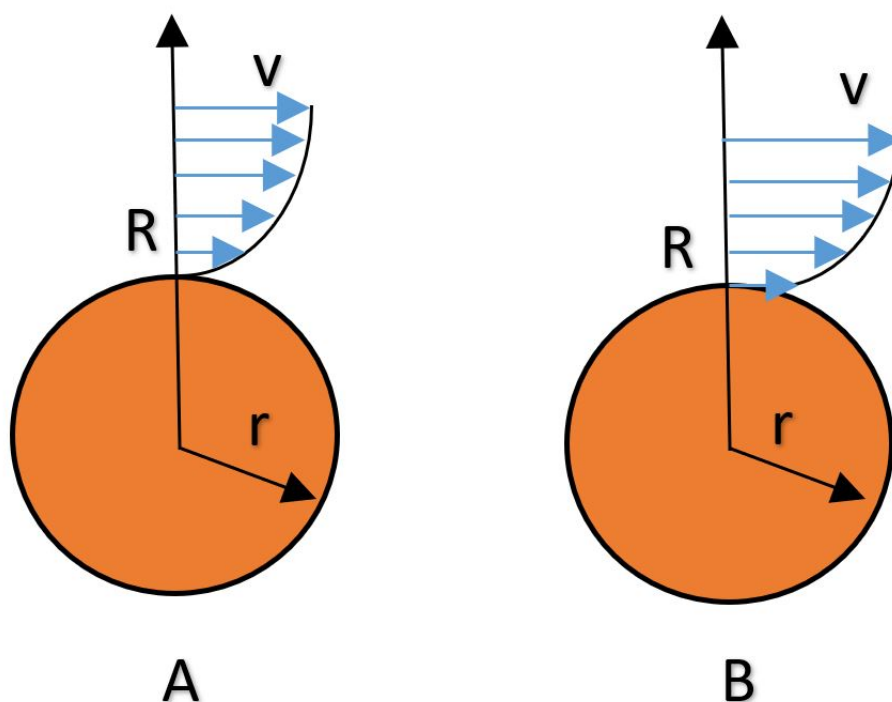
6.1.2 Efekt skluzu po vlákně

Růst tlakového spádu, který vzniká v důsledku tření média o povrch vláken, je v případě nanovláken omezen tzv. efektem skluzu po vlákně neboli slip – flow. Newtonův viskózní zákon 6.2 definuje koeficient vizkozity ν jako závislost smykového napětí τ kapaliny, která proudí ve směru plochy vlákna a změně rychlosti v kolmo ke směru toku.

$$\tau = \nu \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (6.2)$$

Okrajovou podmínkou toho vztahu je nulová rychlost na hranici plochy. Tento předpoklad ale přestává platit ve chvíli, kdy se velikost překážky přibližuje střední

volné dráze molekul použitého plynu (pro vzduch za atmosférického tlaku se rovná 67 nm, přičemž roste s klesajícím tlakem). [11]



Obrázek 6.1: Rychlostní pole v okolí (A) klasického vlákna ($r=10 \mu\text{m}$, $v(R=r)=0$) a (B) nanovlákna ($r=0,1 \mu\text{m}$, $v(R=r)>0$)

6.1.3 Pórovitost

U kapalinové filtrace, kde je upřednostňován síťový efekt, je důležitým parametrem nanovláknenných filtrů pórovitost – objem prostoru (vzduchu) mezi vlákny, viz vztah 6.3, kde V_p je objem vzduchu mezi vlákny, V – objem vláken, V_c – celkový objem vláknenného útvaru a μ zaplnění.

$$\Psi = \frac{V_p}{V_c} = \frac{V_c - V}{V_c} = 1 - \mu \quad (6.3)$$

Porozita charakterizuje objem mezivláknenných prostorů, nikoliv velikost štěrbin mezi vlákny. Póry mohou být obecně chápány jako prostory mezi vlákny, které jsou vyplněné vzduchem.

Průměr póru d_p podle Neckáře [19] je dán vztahem 6.4, kde k , a jsou vhodné parametry, q – tvarový faktor průřezu, μ – zaplnění a d – průměr vlákna.

$$d_p = \frac{k}{1+q} \cdot \left(\frac{1-\mu}{\mu}\right)^a \cdot d \quad (6.4)$$

V daném vztahu je důležité si uvědomit, že existuje nepřímá úměrnost průměru póru a zaplnění vláknenného útvaru. V případě kapalinové filtrace je tedy možnost zvýšit efektivitu filtrační membrány zmenšením průměru vláken, nebo zvýšením zaplnění vláknenného útvaru.

Měření velikosti póru bublinkovou metodou

Pomocí bublinkové metody lze určit velikost maximálního, případně průměrného póru (je předpokládán kruhový tvar póru) ve vláknenném útvaru. Podstata bublinkové metody spočívá v pronikání kapaliny pórem silou F_γ danou velikostí povrchové napětí γ a obvodu póru, viz vztah 6.5, kde d je průměr póru.

$$F_\gamma = \gamma \cdot \pi \cdot d \quad (6.5)$$

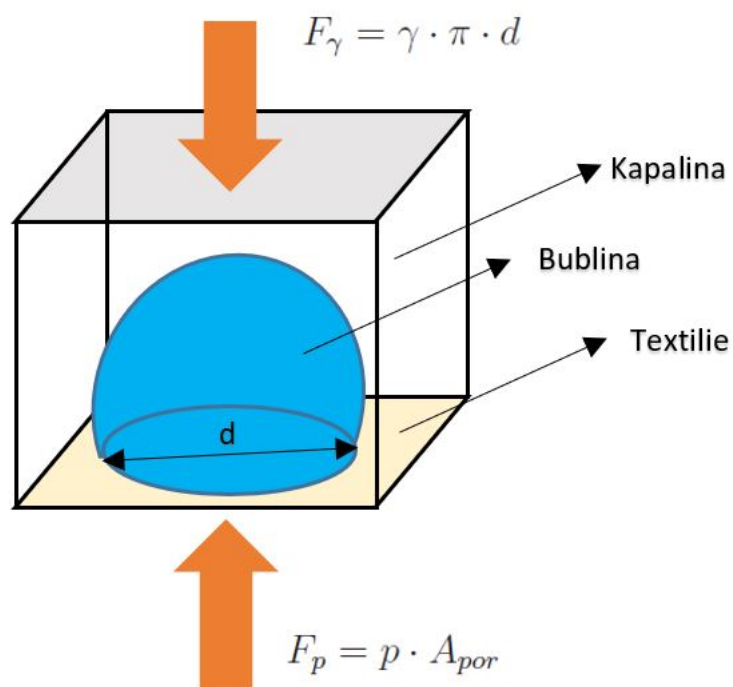
Z druhé stranu působí tlak vzduchu, který se snaží kapalinu z vláknenného útvaru vytěsnit. Působící síla F_p je dána vztahem 6.6, kde p je tlak vzduchu a A_{por} je plocha póru.

$$F_p = p \cdot A_{por} \quad (6.6)$$

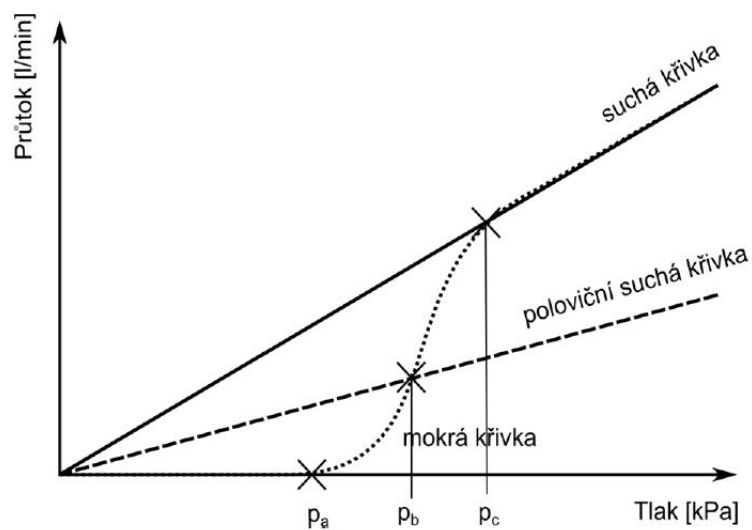
Z rovnováhy sil lze vypočítat velikost póru (6.7):

$$d = \frac{p \cdot A_{por}}{\gamma \cdot \pi} \quad (6.7)$$

K určení maximálního a průměrného nebo minimálního póru lze využít přístroje POROMETER 3G micro. Maximální pór se vypočítá z hodnoty tlakového spádu na mokřém filtru ve chvíli, kdy dojde k průniku prvního vzduchu. Hodnota průměrného póru se vypočítá z bodu poloviční charakteristiky suchého filtru s charakteristikou mokrého. [2]



Obrázek 6.2: Podstata bublinkové metody



Obrázek 6.3: Křivky pro určení velikosti póru, p_a – hodnota tlaku pro výpočet maximálního póru, p_b – pro výpočet průměrného póru, p_c – pro výpočet minimálního póru [2]

6.2 Výroba nanovláken

6.2.1 Elektrostatické zvlákňování – Electrospinning

Electrospinning je jedním ze způsobů přípravy nanovláken. Jde o metodu, která využívá silného elektrostatického pole. Princip spočívá ve vytlačování roztoku z trysky, která je zároveň elektrodou. Působením elektrostatického pole dochází k vytažení vláknenného útvaru ze špičky trysky, který s sebou lavinovitě strhává další polymer směrem k druhé elektrodě. Vzniká tzv. Taylorův kužel. Ve vláknenném útvaru působí stejně nabitě částice odpudivě, proto dochází ke štěpení na jemná vlákna.

Modifikací této metody vznikla metoda Nanospider. Princip spočívá v namáčení válcové nebo drátové elektrody v polymerním roztoku, čímž je polymer vynášen k protielektrodě a dochází ke vzniku více Taylorových kuželů. Vzniklá nanovlákna jsou ukládána na podkladovou textilií nebo odvíjecí pás. [11]

6.3 Filtrační vlastnosti

6.3.1 Efektivita

Mezi hlavní vlastnosti textilních filtrů patří efektivita. Je popsána vztahem 6.8, kde G_1 vyjadřuje množství disperzního podílu za filtrem a G_2 jeho celkové množství. Podíl G_1/G_2 se značí jako průnik.

$$E = \left(1 - \frac{G_1}{G_2}\right) \cdot 100[\%] \quad (6.8)$$

Pro určení efektivy je tedy nutné znát koncentraci testovacích částic před a za filtrem. Jako testovací částice se používají kulové částice o různém průměru. V případě polydisperzního systému se měří velikost částic a následně vypočítá frakční efektivita filtrace. U monodisperzních částic je postačující měřit pouze koncentraci. [2]

Efektivita neboli odlučivost se v průběhu filtrace mění, protože dochází ke změně struktury filtru. Je to způsobeno tím, že částice zachycené na povrchu vlákna se stávají součástí filtru, a tím se zvyšuje jeho činná plocha. U reálných filtrů se měří počáteční efektivita nebo opakovaně efektivita do okamžiku, kdy filtr dosáhne

určitého tlakového spádu a vypočítá se její střední hodnota podle normy EN 779. [11]

Koncentraci částic je možné změřit různými metodami. Jednoduchou metodou je např. fotometrie, kde se využívá rozpuštění zachycených částic na filtru v určitém množství kapaliny, u které se následně sleduje intenzita zabarvení nebo její průhlednost. Hojně se využívá i spektroskopická metoda, kde se koncentrace vyhodnocuje na základě pohlcování světla. Asi nejužívanější metoda detekce částic je pomocí počítače částic, kde se využívá několika různých principů. Částice v kapalině mají jinou elektrickou vodivost než zkoumaná kapalina, proto je možné částice detekovat na základě poklesu nebo vzestupu elektrického proudu mezi elektrodami sondy vložené do systému. Větší částice změny více objem kapaliny, proto je registrovaná větší změna elektrického proudu na výstupu. Optický počítač částic (OPC – Optical Particle Counter) zase detekuje stín, který vrhají částice vyskytující se mezi zdrojem světla a detektorem. [2]

6.3.2 Tlakový spád

Při porovnávání materiálů je důležité sledovat kromě efektivity i tlakový spád. Tlakový spád vyjadřuje odpor vůči toku skrz filtru a může být také označován jako tlaková ztráta. Tlakový spád vyjadřuje rovnice 6.9,

$$\Delta p = p_1 - p_2 \quad (6.9)$$

kde p_1 je počáteční tlak filtrovaného média a p_2 je tlak za filtrem. Při hodnocení tlakového spádu se zaznamenává i rychlost toku. S narůstající rychlostí toku se tlakový spád zvyšuje většinou lineárně.

6.3.3 Životnost filtru

Mezi další vlastnosti filtru patří životnost. Ta popisuje délku jeho použitelnosti. Vyjadřuje se například jako množství částic, které filtr zachytí do doby než dojde ke kritickému nárůstu tlakového spádu.

6.3.4 Průtok a intenzita toku

Objemový průtok je vyjadřován jako objem filtrovaného prostředí, který proteče daným profilem za jednotku času. Nejčastěji je udáván v jednotkách m^3/s nebo l/s . Objemový průtok vztažen na plochu průřezu filtru se nazývá intenzita toku.

7 Zpracování odpadu kontaminovaného mikroplasty

Obecně používaná úprava vody dokáže odstranit více než 90 % mikroplastů. Vzhledem k tomu, že jsou odstraňovány s ostatními částicemi, inkorporují se do kalů nebo do jiných odpadních toků, čímž se mohou potenciálně dostat zpět do životního prostředí v závislosti na způsobu likvidace.

V současné době není mnoho dostupných informací, které vysvětlují, jak se mikroplasty transformují během oxidativních procesů (ozonizace, chlorace) používaných při úpravě vody. Zda tyto procesy ovlivňují povrch mikroplastů přítomných ve vodě a způsobují jejich rozpad na ještě menší částice je stále předmětem diskusí. [18]

7.1 Mikrobiální degradace

Ačkoliv mohou mikroplasty přetrvávat v životním prostředí a dobře odolávají degradaci, existují různé typy a kombinace mikroorganismů jako jsou bakterie a houby, které jsou schopny degradovat mikroplasty. Použití mikroorganismů při degradaci by představovala slibnou a bezpečnou strategii s ohledem na životní prostředí. V současné době je však izolováno pouze několik funkčních mikroorganismů a jejich interakce s mikroplasty musí být objasněna. Byla shrnuta studie zabývající se degradací mikroplastů, jako PE, PP a PS zprostředkovanou různými bakteriemi, houbami, společenstvími bakterií a biofilmy. Byly zobecněny změny v mikroplastech a faktory ovlivňující degradaci. [32]

7.1.1 Bakterie

Čisté bakteriální kultury byly primárně izolovány ze sedimentů, kalu a odpadních vod, které byly obohaceny o tyto kultury. Výhoda použití čistých kultur je v poho-

dlném způsobu zkoumání metabolických drah a efektu různých environmentálních podmínek na degradaci mikroplastů. [32]

Studie prokázaly degradaci některých mikroplastů díky aktivitě bakterií. Objevily se různé póry a nerovnosti na povrchu zkoumaného mikroplastu. Bakterie způsobovaly úbytek na hmotnosti, drsnější povrch s řadou trhlin a rýhami. Po hlubším prostudování se zjistilo, že se nemění pouze vzhled mikroplastů, ale např. tahové vlastnosti a dochází ke změnám ve funkčních skupinách. [32]

Tyto výsledky vypovídají o tom, že čisté kultury bakterií izolované z životního prostředí mohou adherovat, kolonizovat a poškozovat mikroplasty. [32]

7.1.2 Houby

Houby mají také jistý potenciál adherovat a využívat mikroplasty. Mají schopnost měnit krystalinitu a velikost lamel mikroplastů a formovat různé chemické vazby, např. karbonylové, karboxylové nebo esterové funkční skupiny, které snižují jejich hydrofobitu. Nedávné studie prokázaly, že houby vykazují schopnost využívat mikroplasty jako zdroj uhlíku. Bylo dokonce prokázáno, že některé druhy hub mají větší tendenci ke kultivaci po ozáření UV zářením. [32]

7.2 Bakteriální společenství

Mnoho studií ukázalo, že biodegradace organických látek jedním typem bakterií vede k produkci toxických látek, které následně inhibují mikrobiální růst. Použití různých bakterií může pomoci eliminovat efekt toxických metabolitů na mikroplasty degradující bakterie, protože toxický metabolit produkovaný jedním organismem může mít příznivé účinky pro růst jiných mikroorganismů. Bakterie přítomné ve společenství mají mezi sebou symbiotické, synergické vazby, které umožňují zvýšit jejich aktivitu během zacházení s polutanty. Vědci pozorovali např. zmenšení velikosti částic LDPE mikroplastů, vytvoření hustého biofilmu na povrchu PE a změny v topografických a reologických vlastnostech. Tyto výsledky ukazují, že bakteriální společenství umí tvořit biofilmy na povrchu mikroplastů, podobně jako houby, a rozleptávat je. S vývojem technik moderní molekulární biologie jsou bakteriální společenství studovány v různých prostředích. Nicméně degradace a využití mikro-

plastů je komplikovaný proces kvůli interakcím velkého množství mikroorganismů a enzymů. [32]

7.2.1 Účast biofilmů

Ve vodním prostředí přijdou mikroplasty do kontaktu s anorganickými částicemi, organickou hmotou a mikroorganismy. Různé typy a velikosti mikroorganismů – protista, řasy, bakterie, houby a viry mohou zaútočit na povrch mikroplastů. Kolonizace těchto mikroplastů může vést ke tvorbě komplexních ekosystémů. Biofilmy mohou poškozovat strukturu a funkci mikroplastů různými způsoby, např. sekrecí enzymů. Bylo zaznamenáno, že po působení biofilmů se zvyšuje hydrofilita mikroplastů a začínají se ve vodě potápět. Degradace zprostředkovaná biofilmy je komplexnější proces než u pozorovaných čistých kultur bakterií a hub a je rozdělen do čtyř fází. Během první mikroorganismy adherují na povrch mikroplastů a mění jejich povrchové vlastnosti. V průběhu druhé fáze se zvyšuje vyluhování monomerů a aditiv z mikroplastů. Ve třetí fázi atakují enzymy mikroplasty a aditiva, což vede ke křehnutí a ztrátě mechanické stability. Na závěr proniká nahromaděná voda a mikrobiální vlákna do mikroplastů, což vede k dalšímu rozpadu. [32]

7.3 Fotokatalytická degradace

Oxid titaničitý, nejčastěji ve formě anatasu, vytváří pod UV zářením energeticky bohaté páry elektron-díra, díky kterým může docházet k degradaci chemikálií a buněčných částí mikroorganismů. Převádí je na netoxické produkty – vodu a oxid uhličitý. Dusíkem nadopovaný oxid uhličitý ($N-TiO_2$) funguje jako fotokatalyzátor i v přítomnosti viditelného světla. Podstatným kritériem při fotokatalytické degradaci je specifický povrch fotokatalyzátoru, proto se jako nejvhodnější jeví práškové materiály, které jsou schopny naadsorbovat největší množství degradované organické látky. [30]

Bylo prezentováno využití fotokatalýzy pro degradaci HDPE mikroplastů získaných z komerčně dostupných peelingových produktů pomocí polovodiče založeného právě na oxidu titaničitém dopovaným dusíkem ve dvou formách. [1] První byl připraven metodou sol-gel ve formě filmu, zatímco ten druhý „zeleným“ procesem

využívající bílkoviny slávek jako zdroj dusíku ve formě prášku. K inspiraci slávkou jedlou došlo díky její schopnosti přichytit se silně na libovolné povrchy ve vodě vytvořením vláken, které obsahují adhezivní plak skládající se z několika proteinů odpovědných za adhezi. [26]

7.4 Uhlíkové nanopružiny (Carbon nanosprings)

Vědci objevili uhlíkové nanopružiny, které slibují snížení mikroplastického znečištění bez škodlivých účinků na mikroorganismy. Prezentovali katalytickou oxidaci a hydrotermální hydrolýzu mikroplastů pomocí magnetických uhlíkových nanotrubeček ve tvaru pružiny. Tyto robustní uhlíkové hybridy způsobují degradaci mikroplastů díky katalytické aktivaci peroxymonosulfátu, který generuje reaktivní radiály. Spirálová stavba a vysoký stupeň grafitizace garantuje stabilitu katalyzátoru v hydrotermálních podmínkách. Studie objevily, že heteroatom (např. B, N, S a P) vytváří aktivnější místa pro aktivaci peroxymonosulfátu. Jako katalyzátory se používají oxidy manganu. [13]

Nanokompozity byly vyvinuty zapouzdřením nanočástic karbidu manganu do spirálovitě dusíkem dopovaných uhlíkových nanotrubiček metodou zvanou one-pot pyrolysis. Tyto hybridy byly použity k aktivaci peroxymonosulfátu a následné degradaci mikroplastů v hydrotermálních podmínkách. [13]

Část II

Experimentální část

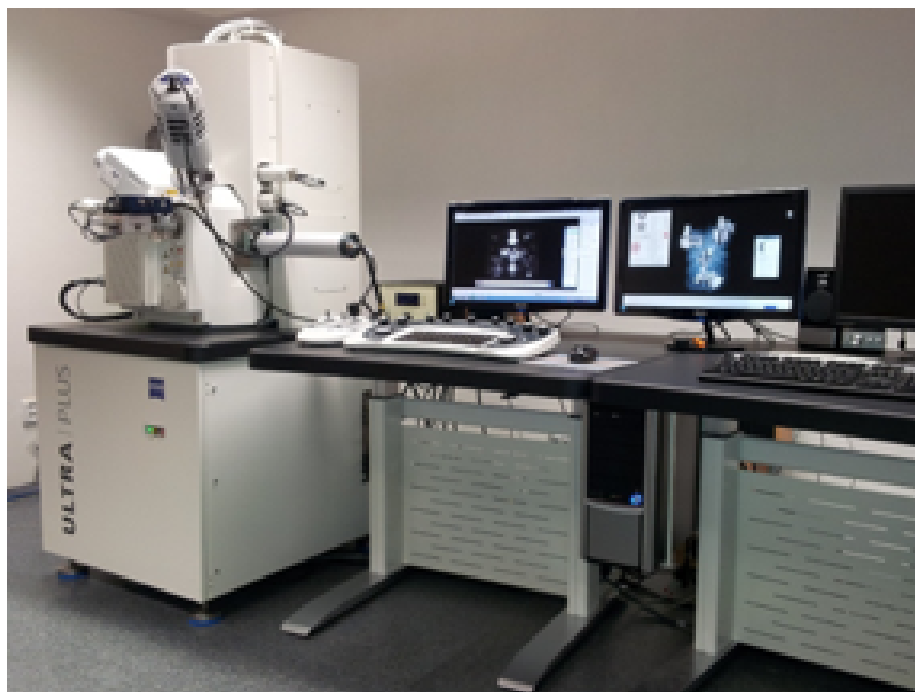
8 Úvod

V závislosti na použití membránových procesů, konkrétně revezní osmózy, na zakoncentrování výstupního proudu (retentátu) a jeho následném zpracování s ohledem na zpětnou recyklaci minerálních a dalších prospěšných látek a likvidaci odpadních mikroplastů (mikropolutantů) bylo hlavním cílem experimentu otestovat efektivitu zachytu mikroplastů různých nanovláknenných materiálů na modelových disperzích mikroplastů a porovnat ji s komerčně dostupnými membránami.

9 Použité přístroje

Na zakoncentrování mikroplastů bylo použito reverzní osmózy GORO AQUA AN 200 (viz obrázek 9.2) o výkonu 30 l/hod.

Filtrace pomocí nanovláken byla realizována pomocí běžné filtrační aparatury s možností regulace tlakového spádu. Při filtraci byla použita membránová vývěva N810.3FT.18 od výrobce KNF Neuberger GmbH. Pro měření tlakového spádu byl použit digitální tlakoměr GMH 3100. Celá aparatura je zobrazena na obrázku 9.3.



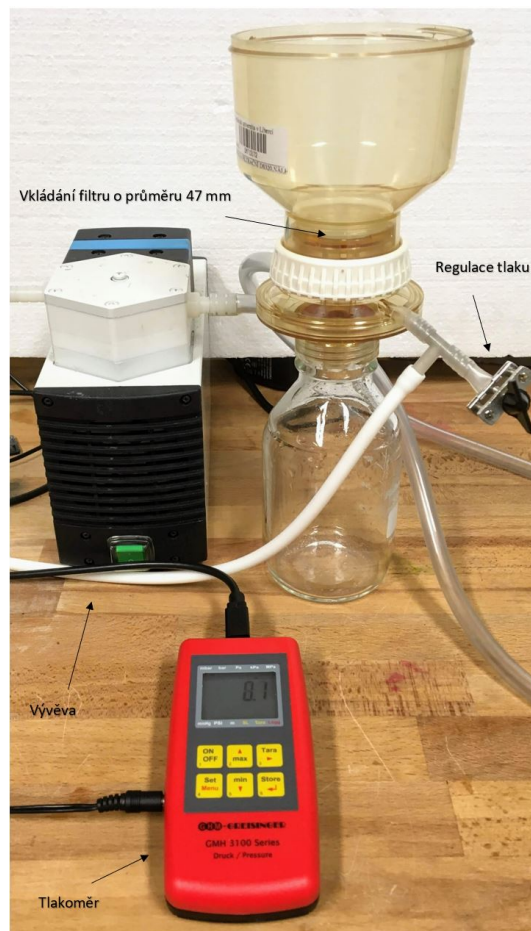
Obrázek 9.1: Elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus [3]

Charakterizace nanovláknenných materiálů byla provedena pomocí elektronového mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus a porometru POROMETER 3G micro.

Pro detekci částic a zjištění jejich koncentrace ve vodě byl použit laboratorní zákaloměr LOVIBOND TB 300 (obr. 9.6). Pokus o degradaci mikroplastů byl proveden pomocí aktivního systému studené plazmy Piezobrush PZ2 (obr. 9.4).



Obrázek 9.2: Reverzní osmóza GORO
AQUA AN 200



Obrázek 9.3: Filtrační aparatura



Obrázek 9.4: Piezobrusher PZ2



Obrázek 9.5: POROMETER 3G micro

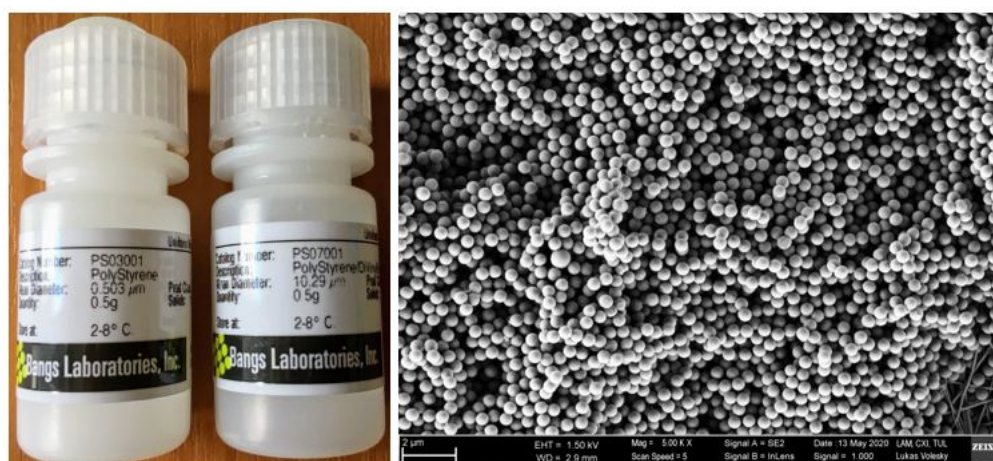


Obrázek 9.6: Zákaloměr LOVIBOND TB 300

10 Použitý materiál

10.1 Filtrované částice

V této diplomové práci byly připraveny k ověření efektivity filtračních nanovlákněných materiálů disperzní systémy z komerčně dostupných vzorků polymerů. Jednalo se o polystyrenové kulové částice o velikosti 26, 44, 500 nm a 10 μm od Bangs Laboratories, Inc 10.1.



Obrázek 10.1: Použitá suspenze PS částic a snímek 500nm částic ze SEM

10.2 Nanovlákněné filtry

V experimentech byly použity různé nanonovlákněné materiály (PS, PAN, PVDF, PA6, PVB, kolagen) připravené elektrostatickým zvlákňováním metodou Nanospider paní Fatmou Yalcinkaya, Ph.D., M.Sc. a panem Ing. Jaromírem Markem, Ph.D. Zvlákňování bylo provedeno na laboratorním zařízení *NanospiderTM* TZ III s šířkou zvlákňovací elektrody 200 mm. Vzdálenost mezi zvlákňovací a sběrnou elektrodou se pohybovala od 10 do 30 cm. Byla použita válcová sběrná elektroda a napětí 50 –

80 kV. Vlhkost ve zvlákňovací komoře byla snižována pod 10 % relativní vlhkosti. Posun podkladové textilie – polypropylenový spunbond od firmy Pegas o plošné hmotnosti 10 g/m^2 se pohyboval od 4 do 11 cm/min.

10.3 Komerční materiál

Pro srovnání s nanovláknennými materiály byly použity dostupné komerční membrány využívané např. pro laboratorní aplikace, které zahrnují sterilizaci biologických tekutin, v mikrobiologii nebo při analýze kontaminace vzduchu a jeho monitorování.

Tabulka 10.1: Použité komerční filtrační membrány

Materiál	Průměr pórů [μm]	Plošná hmotnost [g/m^2]	Poznámka
MCE	0,3	80	ADVANTEC, A030A047A
Skelná vlákna	0,3	75	ADVANTEC, GF-75
Nylon	0,45	71	LUBITECH, N06071308008
Celulóza	2	80	VWR, 516-0800

Pro zajímavost byl experiment proveden i s komerčním nanovláknenným materiálem od české společnosti Pardam využívaným v rouškách 10.3.



Obrázek 10.2: Použité komerční filtrační membrány



Obrázek 10.3: Filtrační membrána do roušek od společnosti Pardam

Část III

Diskuse a výsledky

11 Zakoncentrování mikroplastů

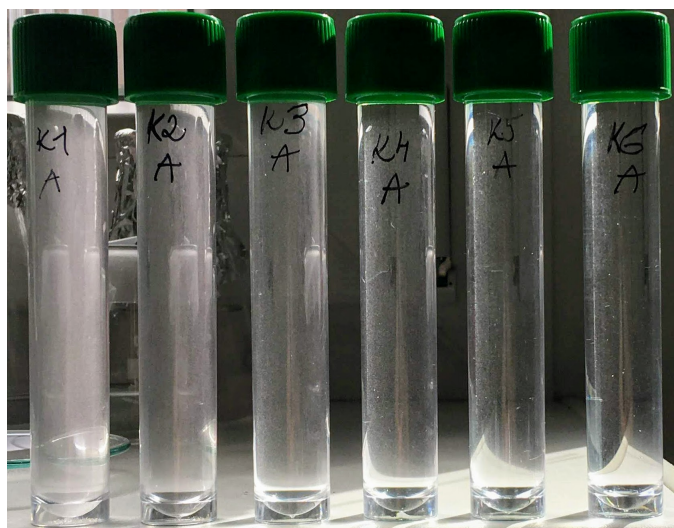
Při použití reverzní osmózy bylo zakoncentrováno 100 % mikroplastů z pitné vody spolu se všemi ostatními příměsemi vody. Aby takto nedocházelo k ochuzování vody a mohla být dále považována za pitnou, bylo nutné brát ohled na zpětnou recyklaci minerálů a dalších prospěšných látek.

12 Separace mikroplastů

Vzhledem k tomu, že pomocí reverzní osmózy je dosahováno chemicky čisté vody, nemůže být dále označována za pitnou. Filtrací retentátu pomocí nanovláknenných materiálů dochází k zadržení mikroplastů a propuštění minerálů s dalšími prospěšnými látkami.

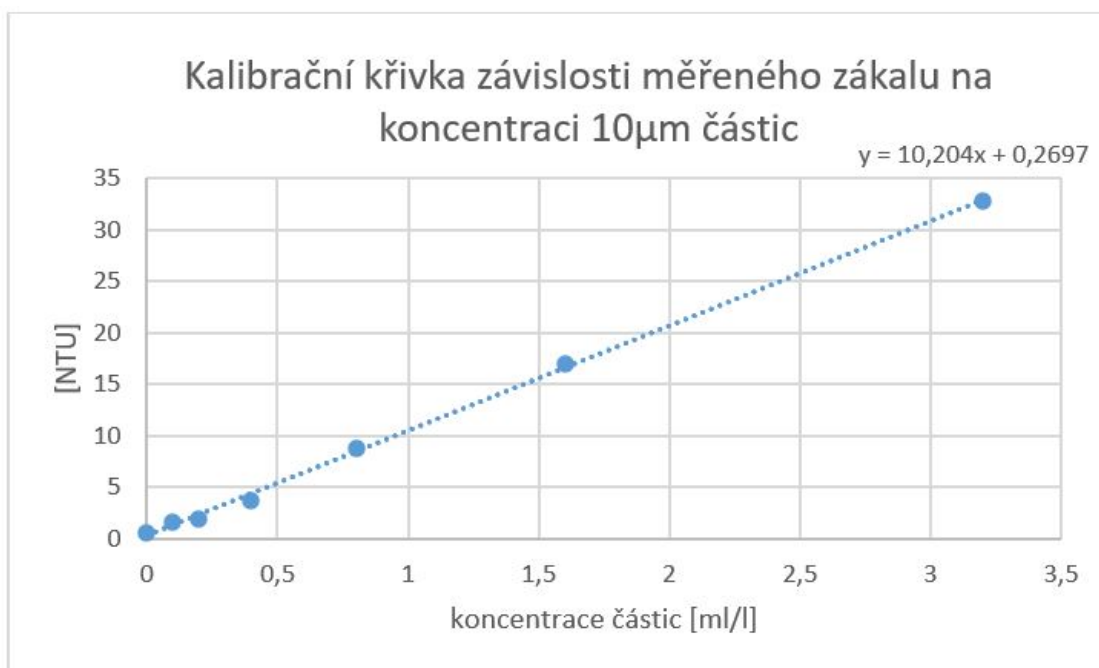
12.1 Měření zákalu

Pro všechny použité částice byla vytvořena kalibrační křivka k nastínění, v jakém rozsahu koncentrací se daný experiment pohybuje. K samotnému výpočtu efektivity však není potřeba, protože závislost je lineární. Pro sestrojení kalibrační křivky bylo použito 6 disperzních systémů o různé koncentraci částic (pro $10\mu\text{m}$ částice jsou vidět na obrázku 12.1 – koncentrace a míra zákalu klesá zleva doprava). 7. kalibrační bod představuje vzorek destilované vody.

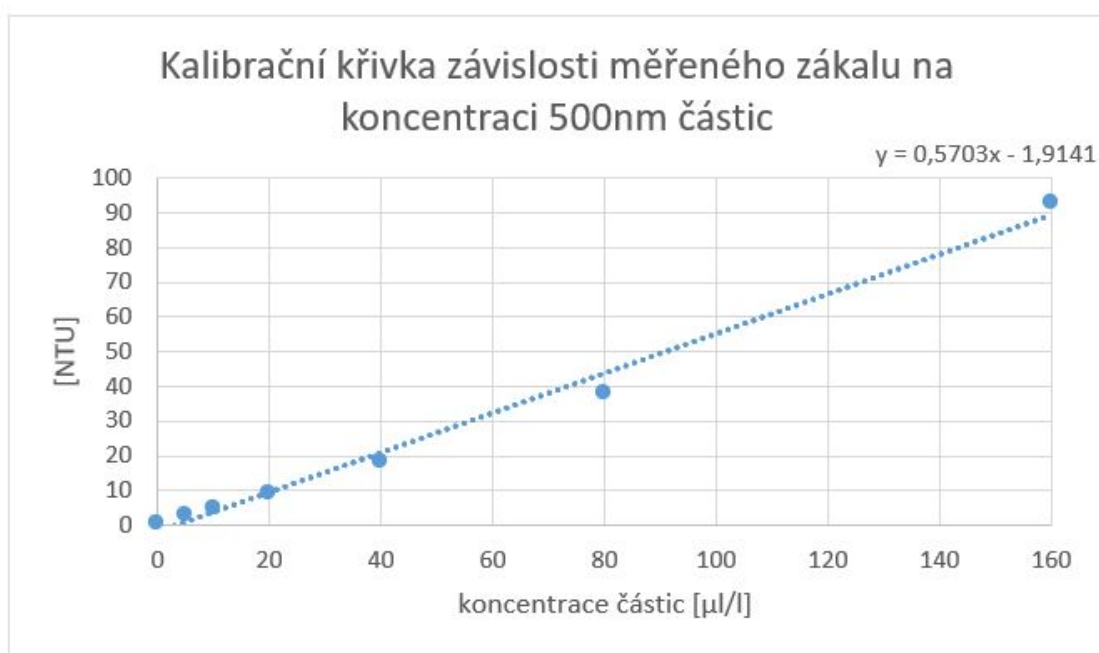


Obrázek 12.1: Disperze s $10\mu\text{m}$ částicemi použitá pro kalibraci

Sestavené kalibrační křivky lze vidět na grafech 12.2, 12.3.



Obrázek 12.2: Kalibrační křivka pro 10 μ m částice



Obrázek 12.3: Kalibrační křivka pro 500nm částice

12.2 Vlastnosti filtru

12.2.1 Průtok a tlakový spád

Hlavními parametry při hodnocení efektivity byl průtok filtru o průměru 47 mm v závislosti na tlakovém spádu. V tabulce 12.1 jsou vypsány hodnoty průtoku filtru a intenzita toku – průtok filtru vztažený na plochu.



Obrázek 12.4: Závislost průtoku na tlakovém spádu

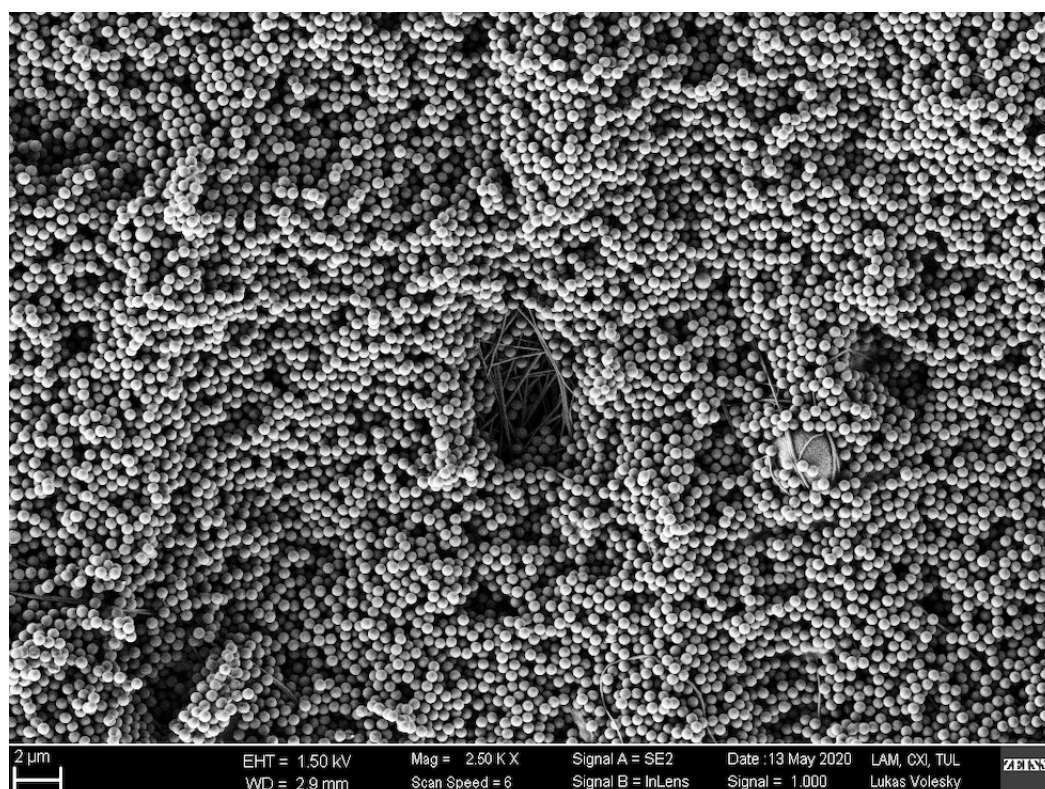
Jak již bylo zmíněno, snahou bylo držet tlakový spád na konstantní hodnotě 15 kPa, aby bylo možné materiály mezi sebou porovnávat. Závislost průtoku na tlakovém spádu je znázorněna na grafu 12.4. Největší průtok měly PS a skelná vlákna – 0,3 – 0,4 l/min. Naopak nejnižší průtok měly PVDF a ostatní komerční materiály - méně než 100 ml/min.

12.2.2 Efektivita zachytu

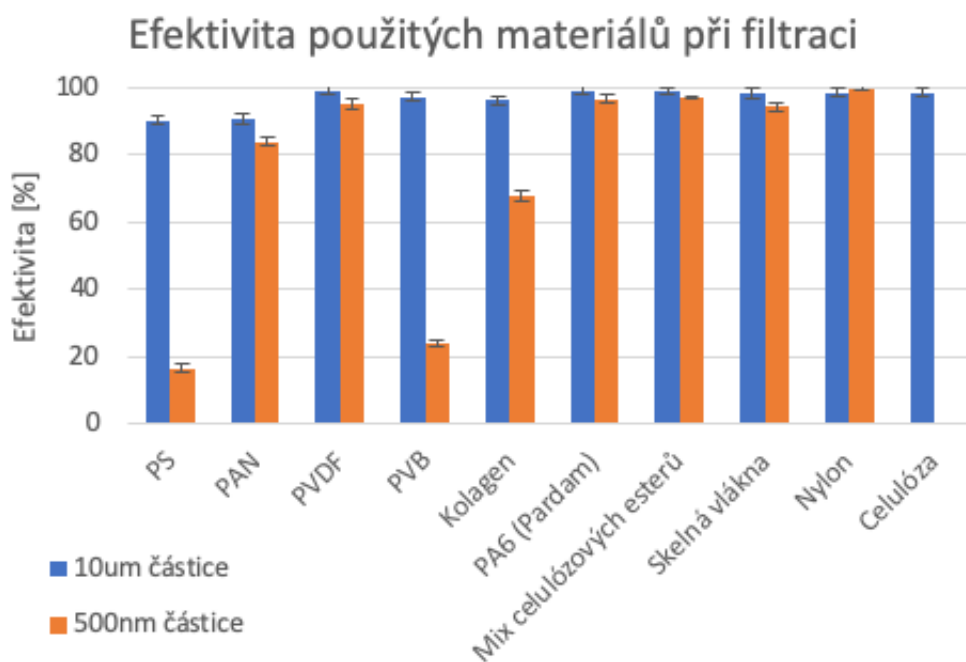
Efektivita všech materiálu byla větší než 90 % v případě 10 μ m částic. U některých dosahovala téměř 100 %. Z nanovláknenných materiálů nejlepších hodnot dosáhl PVDF a PA6, z komerčních produktů dosáhly velmi vysoké účinnosti >98 % všechny materiály. Efektivita nanovláknenných materiálů klesla při filtraci 500nm částic. Největší pokles činil 81 % u PS vláken a 75 % u PVB. U většiny efektivita byla stále větší než 95 % (viz tabulka 12.2 a graf 12.6).

Tabulka 12.1: Parametry filtrace

Materiál	Δp [kPa]	Průtok filtru [l/min]	Intenzita toku [l/min/cm ²]
PS	15	0,41	0,020
PAN	15	0,24	0,010
PVDF	15	0,04	0,002
PA6	15	0,20	0,010
PVB	15	0,20	0,010
Kolagen	6	0,19	0,010
PA6 (Pardam)	15	0,10	0,006
MCE	15	0,07	0,004
Skelná vlákna	15	0,33	0,020
Nylon	15	0,04	0,002
Celulóza	15	0,05	0,003



Obrázek 12.5: Záchyt částic na nanovlákněch

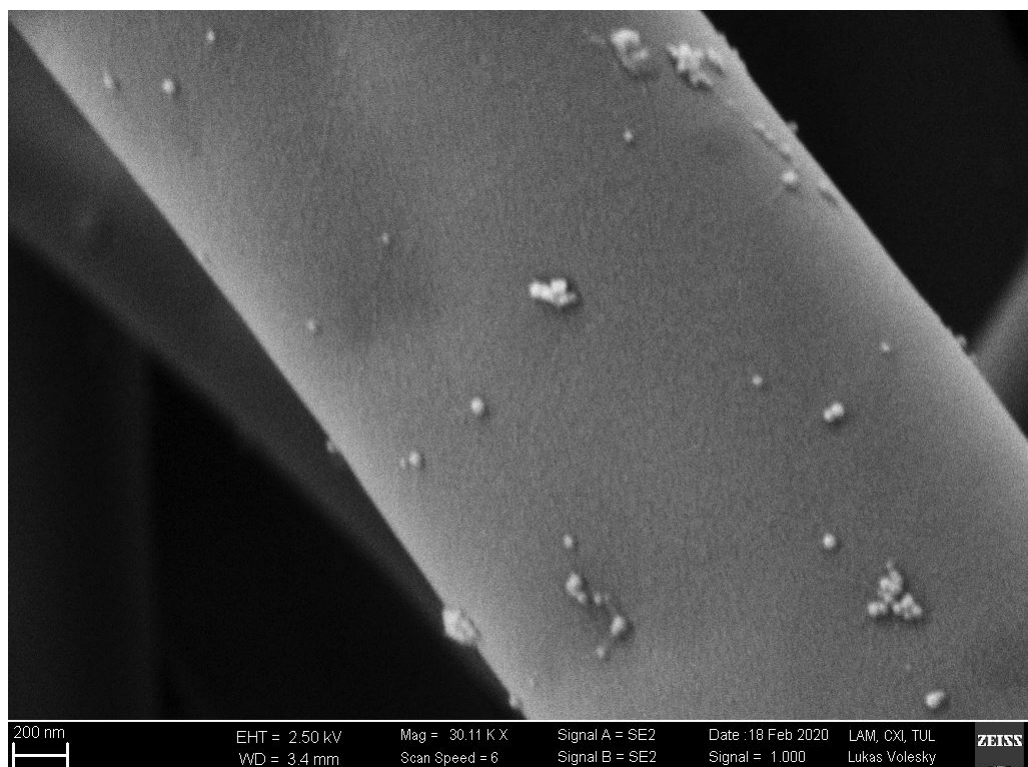


Obrázek 12.6: Efektivita použitých materiálů (průměr a směrodatná odchylka z 5 měření)

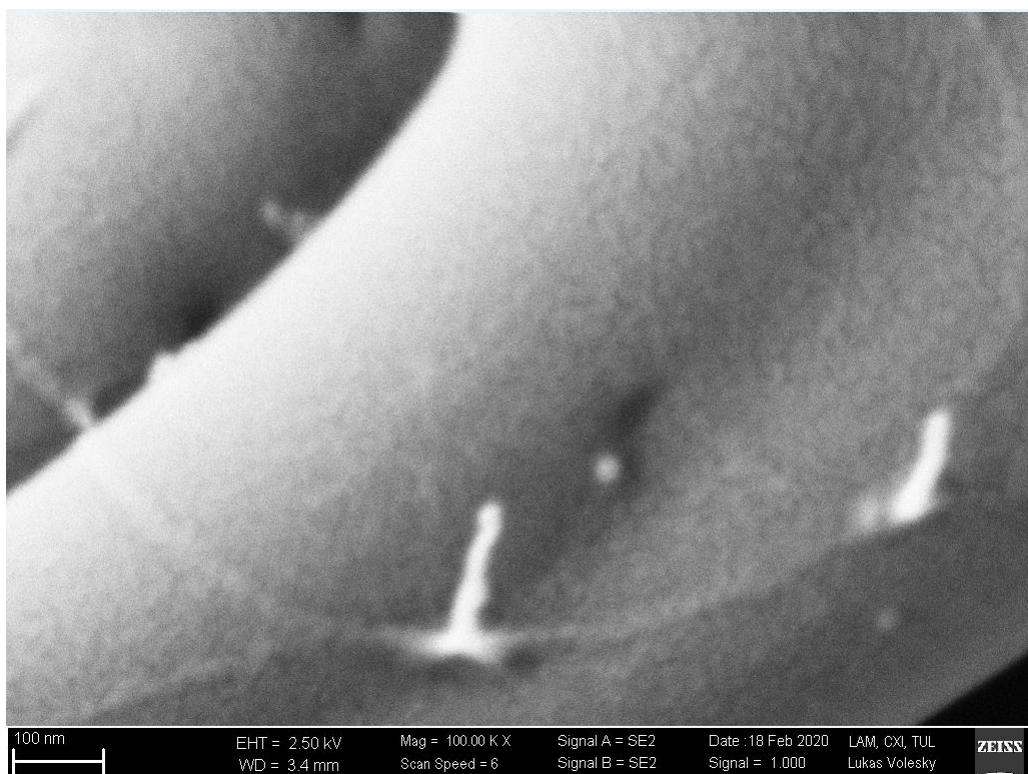
Tabulka 12.2: Efektivita záchytu

Materiál	Efektivita (10 µm) [%]	Efektivita (500 nm) [%]
PS	90,2 ±1, 2	16,7 ±1, 5
PAN	90,5 ±1, 5	83,8 ±1, 2
PVDF	99,0 ±1, 3	94,9 ±1, 4
PA6	99,0 ±1, 1	96,4 ±1, 3
PVB	97,0 ±1, 2	24,0 ±1, 1
Kolagen	96,0 ±1, 4	67,7 ±1, 5
PA6 (Pardam)	99,0 ±1, 3	96,4 ±1, 3
MCE	98,8 ±1, 1	97,0 ±0, 4
Skelná vlákna	98,2 ±1, 4	94,2 ±1, 3
Nylon	98,4 ±1, 2	99,7 ±0, 5
Celulóza	98,4 ±1, 1	—

Efektivita záchytu 26 a 44nm částic byla téměř nulová, což bylo předpokládáno vzhledem k velikosti průměru vláken. Je pravděpodobné, že pokud by byla vlákna vhodně nabitá, došlo by k většímu počtu zachycených částic. Na SEM se podařilo zobrazit několik zachycených částic, viz 12.7, 12.7.



Obrázek 12.7: Záchyt 44nm částic na PS vláknech



Obrázek 12.8: Záchyt 26nm částic na PS vláknech

12.3 Parametry vláken

Pomocí elektronové mikroskopie byly zjištěny průměry použitých vláken. Použité parametry pro skenování vzorku byly: urychlovací napětí – 1,5 až 2,5 kV, vzdálenost vzorku – 2,7 až 4,9 mm, velikost apertury – 20 mm, tlak v komoře – cca $4,3 \cdot 10^{-5}$ Pa. Na vzorky byla před zobrazením nanесena 3nm vrstva zlata pomocí naprašovačky Quorum Q15R ES.

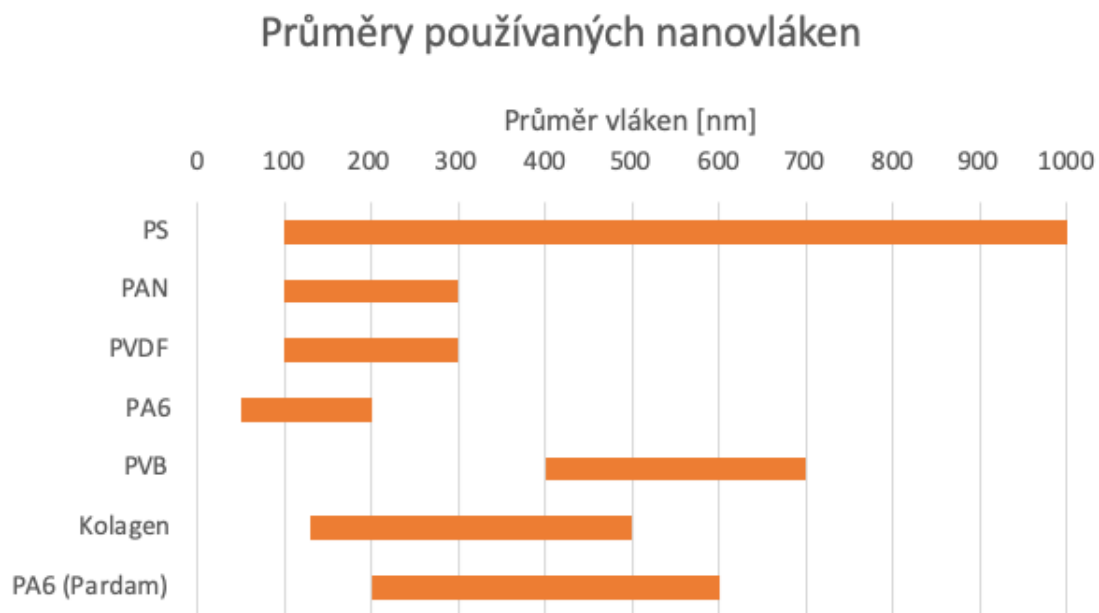
Naměřené hodnoty jsou vidět na grafu 12.9. Pohybovaly se řádově ve stovkách nanometrů, v některých případech se blížily k mikrometrové hranici. Největší rozsah velikostí měly PS vlákna – 100 – 1000 nm, naopak nejmenší měly PA6 – 50 – 200 nm. PA6 vlákna zároveň obsahovala nejmenší průměr (50 nm) ze všech použitých nanovláknenných materiálů. Lze předpokládat, že velký rozptyl velikostí průměru polystyrenových vláken byl při filtraci nevýhodný vzhledem k naměřeným hodnotám efektivity. Naopak nejjemnější polyamidová vlákna s nejrovnoměrnějším rozložením vláken se jevila jako nejvhodnější.

Pomocí porometru byly zjištěny průměrné póry nanovláknenných filtrů. Řádově se pohybovaly v jednotkách mikrometrů. Některé vzorky byly bohužel neměřitelné.

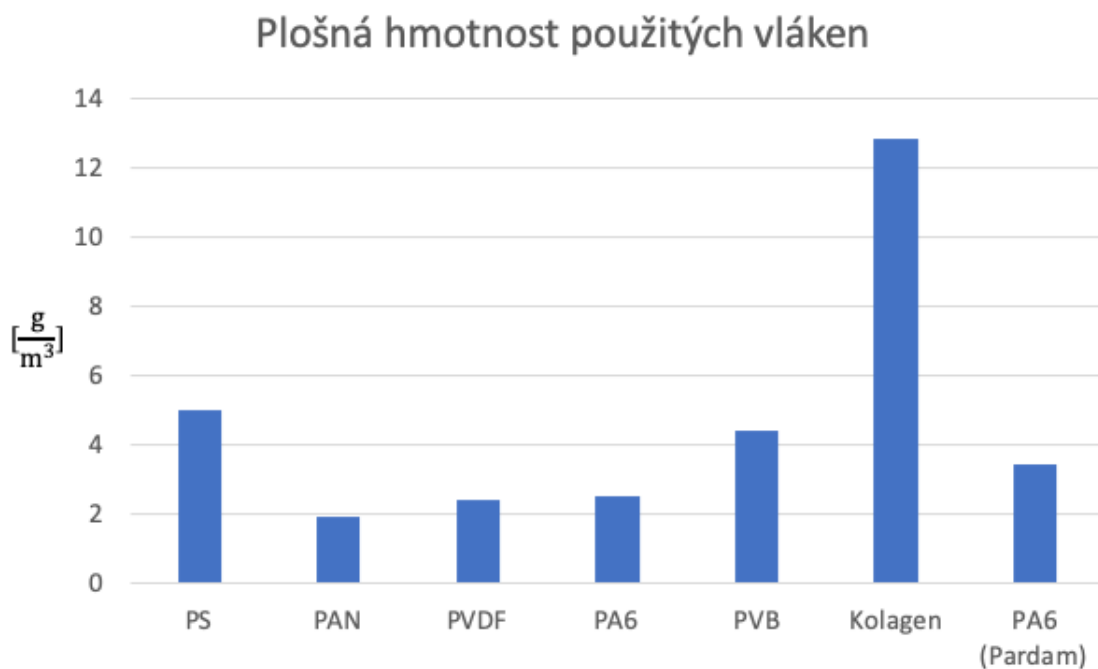
Plošná hmotnost všech vláken (viz graf 12.10) byla v intervalu $1,9 - 5 \text{ g/m}^2$ až na kolagenová vlákna, jejichž plošná hmotnost byla $12,8 \text{ g/m}^2$.

Tabulka 12.3: Použité nanovláknenné materiály a jejich parametry

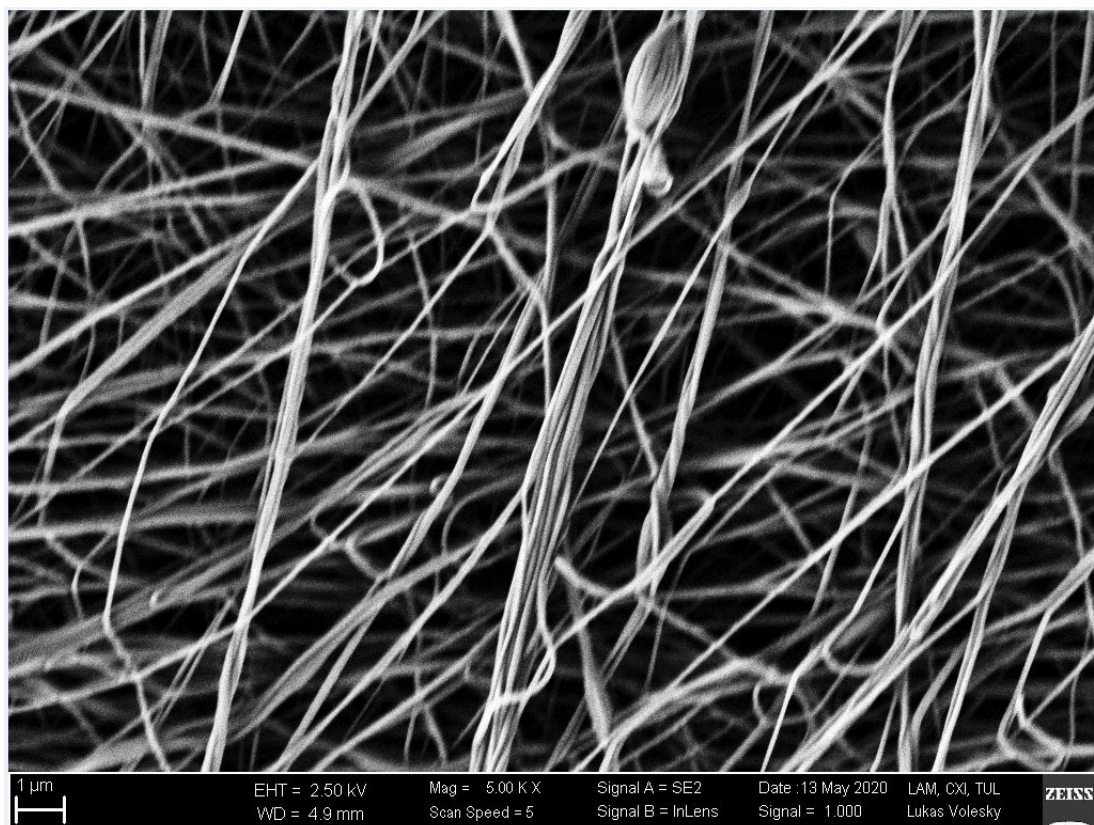
Materiál	Průměr vláken [nm]	Plošná hmotnost vrstev [g/m^2]	Velikost průměrného póru [μm]
PS	100 – 1000	5,0	4,44
PAN	100 – 300	1,9	0,75
PVDF	100 – 300	2,4	-
PA6	50 – 200	2,5	-
PVB	400 – 700	4,4	-
Kolagen	130 – 500	12,8	3,20
PA6 (Pardam)	200 – 600	3,4	3,00



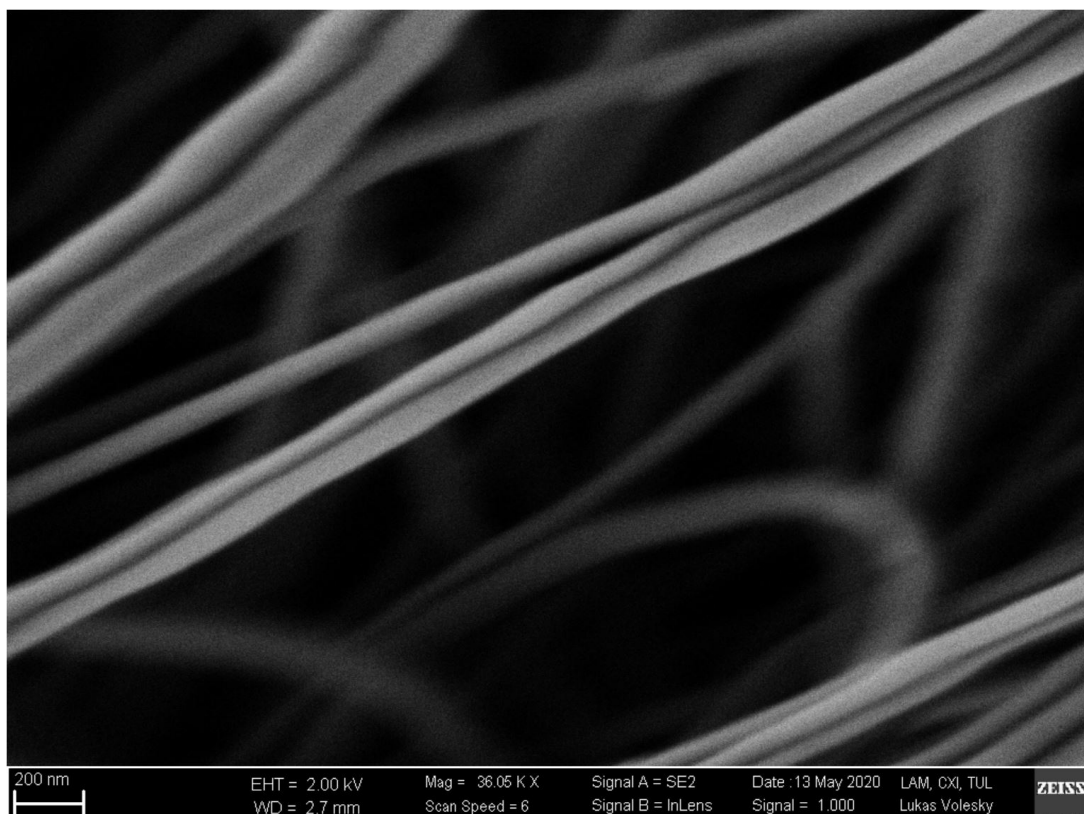
Obrázek 12.9: Průměry používaných vláken



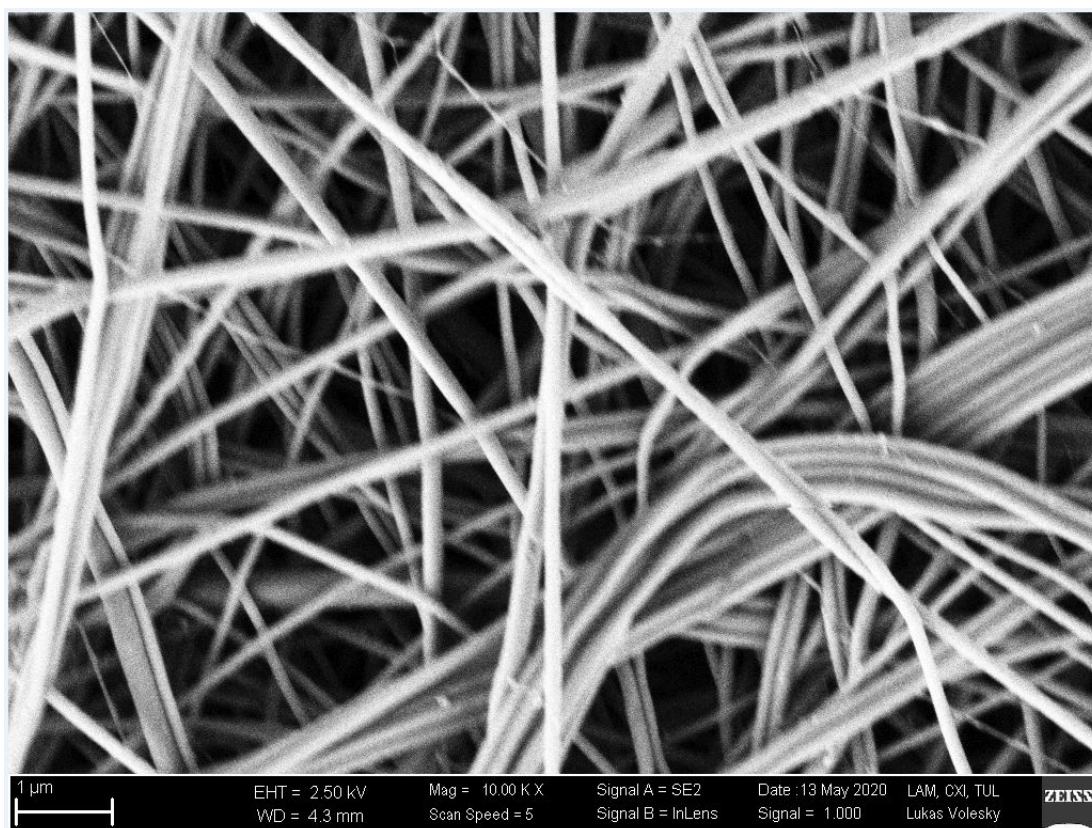
Obrázek 12.10: Plošná hmotnost použitých vláken



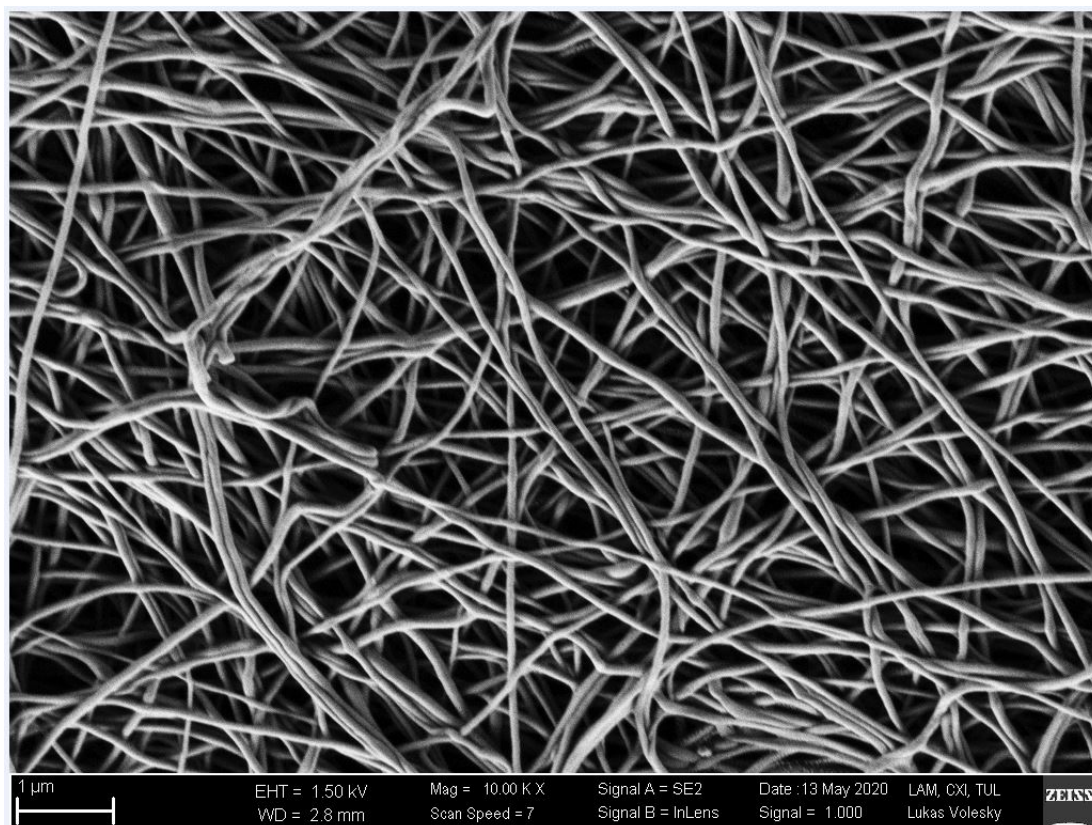
Obrázek 12.11: Snímek ze SEM: PAN



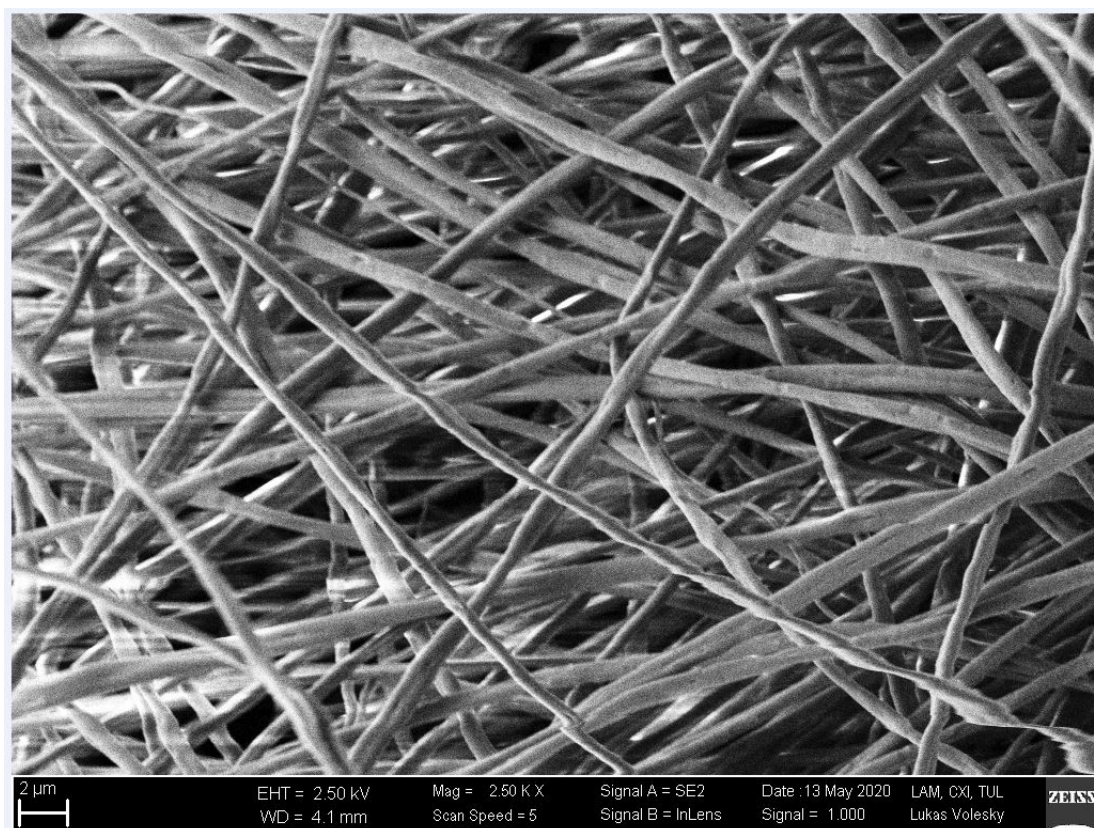
Obrázek 12.12: Snímek ze SEM: PAN



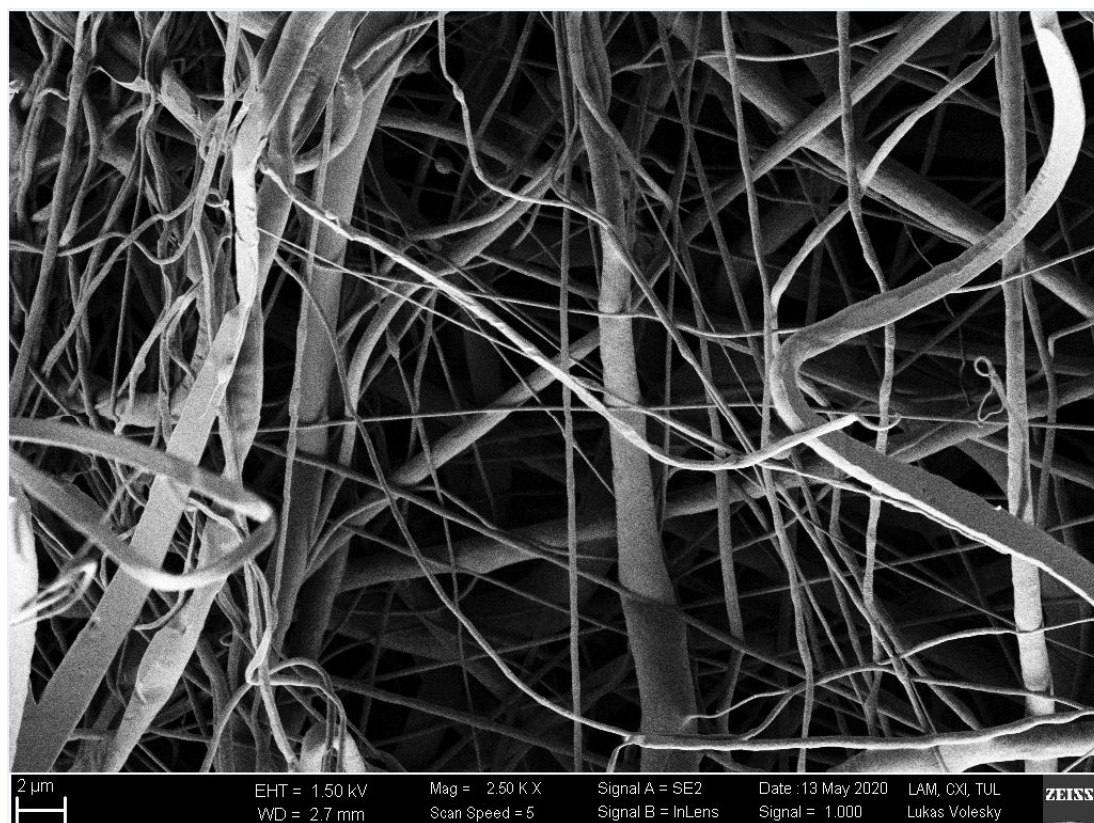
Obrázek 12.13: Snímek ze SEM: PVDF



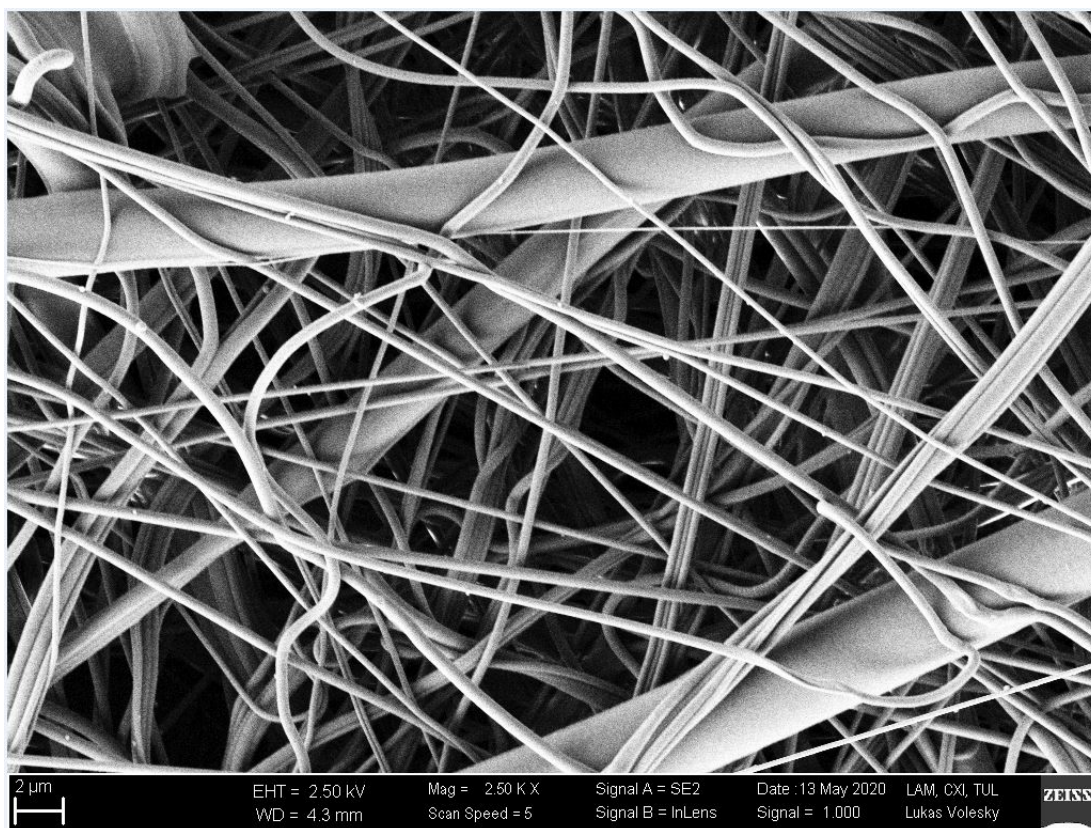
Obrázek 12.14: Snímek ze SEM: PA6



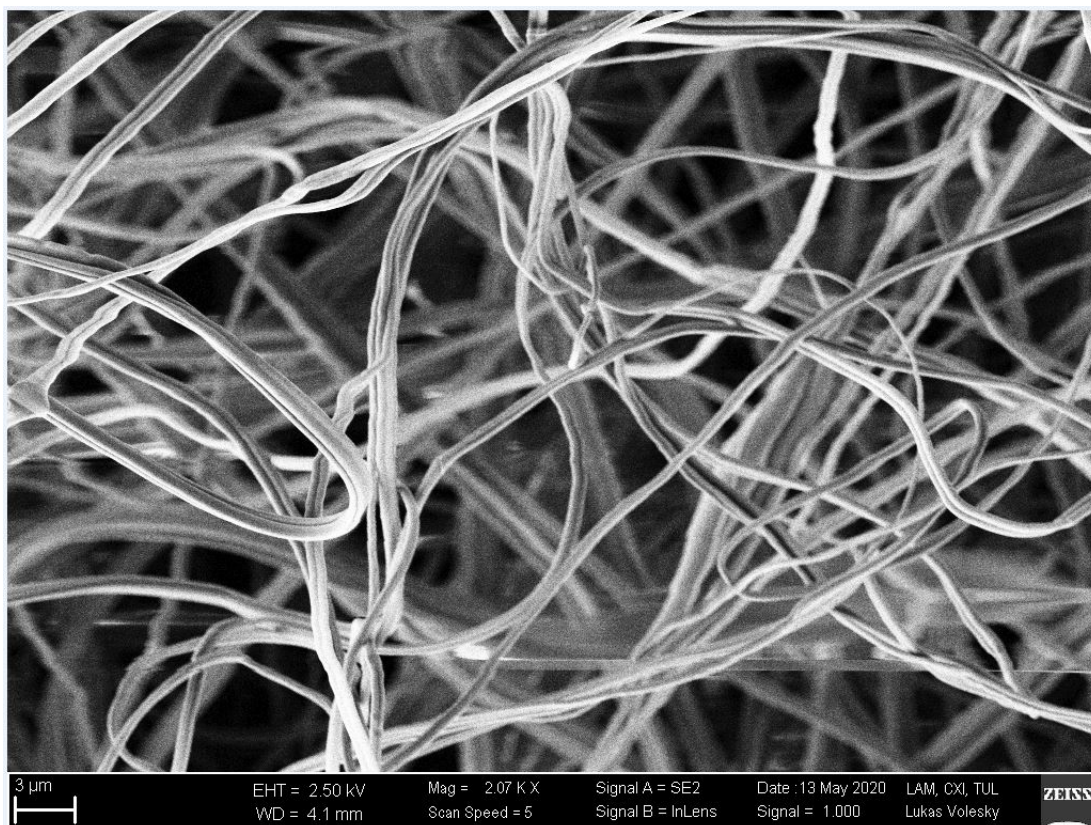
Obrázek 12.15: Snímek ze SEM: PS



Obrázek 12.16: Snímek ze SEM: kolagen



Obrázek 12.17: Snímek ze SEM: PA6 (Pardam)



Obrázek 12.18: Snímek ze SEM: PVB

13 Likvidace odpadu kontaminovaného mikroplasty

K likvidaci odpadu kontaminovaného mikroplasty byla použit aktivní systém studené plazmy. Po 25 sekundách jeho působení však nebyl viditelná jakákoliv známka rozpadu mikroplastů. Jako nejneekonomičtější řešení s nejnižšími náklady se evidentně jeví depozice do plastového odpadu.



Obrázek 13.1: Aktivní systém studené plazmy

Část IV

Závěr

Provedení experimentů bylo inspirováno faktem, že mikroplastové znečištění vody se stává celosvětovým problémem. Dále také efektivitou nanovlákných filtrů při zachytu částic podobné velikosti a jednoduchostí jejich výroby a následné dekontaminace.

Pro odstranění mikroplastů, jakožto nové součásti vody, byla použita v první řadě reverzní osmóza, která dokázala stoprocentně zakonzentrovat mikroplasty spolu s ostatními příměsemi pitné vody, čímž vznikla chemicky čistá voda. Filtrací retentátu nanovláknými filtry byla zajištěna přítomnost minerálů a ostatních tělu prospěšných látek obsažených v pitné vodě.

Efektivita zachytu mikroplastů při filtraci vody byla ověřována na 6 nanovlákných materiálech vyrobených elektrostatickým zvlákňováním metodou Nanospider na Technické univerzitě v Liberci. Jednalo se o organické polymerní materiály, konkrétně o PS, PAN, PVDF, PA6, PVB a kolagen s průměry od 50 do 1000 nm a plošnou hmotností $1,9 - 12,8 \text{ g/m}^2$. Jejich efektivita byla porovnávána s komerčně dostupnými membránami s velikostmi pórů od 300 do 450 nm (využívaných při různých laboratorních aplikacích, např. při sterilizaci biologických tekutin nebo při analýze kontaminace vzduchu a jeho monitorování). Vybrány byly membrány ze směsi celulóзовých esterů, skelných vláken a nylonu.

Voda s mikroplasty byla simulována disperzním systémem komerčních vzorků mikroplastů. Jednalo se o polystyrenové kulové částice o velikosti 10 μm a 500, 44 a 26 nm (částice s průměrem větším než 10 μm byla 100 % efektivita zachytu. Kromě efektivy byly měřeny další vlastnosti filtračních membrán, protože samotná hodnota efektivy by bez nich neměla vypovídající hodnotu. Během filtrace byl měřen tlakový spád, resp. byl u většiny procesů nastaven na konstantní hodnotu 15 kPa, kvůli následnému porovnávání materiálů mezi sebou z hlediska průtoku (propustnosti). Dále byl měřen objemový průtok vody membránou. Ten nepřesáhl ani v jednom případě 20 ml/min/cm². Nejmenší průtok, <500 ml/min/cm², měly komerční membrány, největší naopak polystyren – 20 l/min/cm², který zároveň obsahoval největší průměry vláken – až 1000 nm.

Efektivita zachytu byla vyhodnocována nefelometricky (pomocí nefelometru byla zjišťována míra zakalení před a po filtraci). Pro představu v jakém rozsahu se pohybovalo množství částic ve vodě byly sestaveny kalibrační křivky. Byla zjištěna

nulová efektivita záchytu 26 a 44nm částic, což vzhledem k velikosti nanovláken bylo předpokládáno.

Při filtraci 10 μ m částic byla efektivita všech testovaných materiálů >90 %. V případě PVDF a PA6 dosáhla dokonce 99 %. Komerční membrány potvrdily svoji účinnost, jejich efektivita činila více než 98 %. Při filtraci 500nm částic klesla efektivita u většiny materiálů o jednotky procent. Nejlepší výsledky byly zaznamenány u komerční nylonové membrány. Vysoké hodnoty >95 % si však udržely i nanovlákené materiály z PVDF, PA6, mixu celulózových esterů a skelných vláken. Výrazný pokles byl však zaznamenán u PS a PVB (o 81 a 75 %).

S ohlédnutím na naměřené veličiny – tlakový spád, objemový průtok a efektivitu záchytu částic o velikostech 10 μ m a 500 nm, vyšly jako nejlépe hodnocené PA6 a PAN nanovlákená. Výborné výsledky zaznamenal i komerční produkt od společnosti Pardam – téměř 100 % efektivita při filtraci 10 μ m částic a větší než 95 % v případě 500nm s intenzitou toku 6 ml/min/cm². Ostatní testované komerční ultrafiltrační membrány měly vysoké hodnoty efektivity, nicméně velmi nízký objemový průtok je zařadil mezi ty hůře hodnocené v porovnání s ostatními testovanými materiály spolu s PVB, PS (zřejmě kvůli větším průměrům vláken) a celulózové membráně, což bylo předpokládáno vzhledem k uváděnému průměru pórů 2 μ m.

Na základě provedených experimentů lze konstatovat, že nanovlákená splnila mé očekávání a jsou vhodná k finálnímu zakoncentrování mikroplastů a dekontaminaci z životního prostředí. Ačkoliv mají velkou distribuci pórů a nelze dopředu odhadnout jejich efektivitu, v porovnání se standardními komerčními filtračními membránami, jsou nízké náklady na jejich výrobu (řádově jednotky až desítky Kč/m²) a dekontaminaci. Díky velkému specifickému povrchu nanovláken jsou vhodná k jednorázovému použití, kde se maximálně využije jejich hmota. Díky tomu nebude docházet k navyšování nevyužitelného odpadu.

Seznam obrázků

1.1	Rozdělení plastů podle velikosti [21]	15
1.2	A a B: primární mikroplasty z hygienických a kosmetických produktů. C a D: sekundární mikroplasty vzniklé degradací větších plastů a syntetická textilní vlákna [27]	16
2.1	Různé tvary mikroplastů: (a) vlákna, (b) kulové částice, (c) fragmenty [20]	23
3.1	D. magna před (A) a po vystavení (B) PE částicím (upraveno dle [24])	28
3.2	Vstup mikroplastů do lidského těla [21]	29
4.1	Schéma nefelometrie a turbidimetrie [15]	34
5.1	Schéma reverzní osmózy [12]	40
5.2	Snímek ze SEM: 500 nm částice na PAN vláknech	40
6.1	Rychlostní pole v okolí (A) klasického vlákna ($r=10\ \mu\text{m}$, $v(R=r)=0$) a (B) nanovlákna ($r=0,1\ \mu\text{m}$, $v(R=r)>0$)	42
6.2	Podstata bublinkové metody	44
6.3	Křivky pro určení velikosti póru, p_a – hodnota tlaku pro výpočet maximálního póru, p_b – pro výpočet průměrného póru, p_c – pro výpočet minimálního póru [2]	44
9.1	Elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus [3]	54
9.2	Reverzní osmóza GORO AQUA AN 200	55
9.3	Filtrační aparatura	55
9.4	Piezobrush PZ2	55
9.5	POROMETER 3G micro	56

9.6	Zákaloměr LOVIBOND TB 300	56
10.1	Použitá suspenze PS částic a snímek 500nm částic ze SEM	57
10.2	Použité komerční filtrační membrány	59
10.3	Filtrační membrána do roušek od společnosti Pardam	59
12.1	Disperze s 10 μ m částicemi použitá pro kalibraci	62
12.2	Kalibrační křivka pro 10 μ m částice	63
12.3	Kalibrační křivka pro 500nm částice	63
12.4	Závislost průtoku na tlakovém spádu	64
12.5	Záchyt částic na nanovlákních	65
12.6	Efektivita použitých materiálů (průměr a směrodatná odchylka z 5 měření	66
12.7	Záchyt 44nm částic na PS vláknech	67
12.8	Záchyt 26nm částic na PS vláknech	67
12.9	Průměry používaných vláken	69
12.10	Plošná hmotnost použitých vláken	69
12.11	Snímek ze SEM: PAN	70
12.12	Snímek ze SEM: PAN	70
12.13	Snímek ze SEM: PVDF	71
12.14	Snímek ze SEM: PA6	71
12.15	Snímek ze SEM: PS	72
12.16	Snímek ze SEM: kolagen	72
12.17	Snímek ze SEM: PA6 (Pardam)	73
12.18	Snímek ze SEM: PVB	73
13.1	Aktivní systém studené plazmy	74

Seznam tabulek

10.1 Použité komerční filtrační membrány	58
12.1 Parametry filtrace	65
12.2 Efektivita zachytu	66
12.3 Použité nanovláknenné materiály a jejich parametry	68

Použitá literatura

- [1] ARIZA-TARAZONA, Maria Camila, Juan Francisco VILLARREAL-CHIU, Virginia BARBIERI, Cristina SILIGARDI a Erika Iveth CEDILLO-GONZÁLEZ, 2019. New strategy for microplastic degradation: Green photocatalysis using a protein-based porous N-TiO₂ semiconductor. *Ceramics International*. 45(7, Part B), A selection of papers presented at CIMTEC 2018, 9618–9624. ISSN 0272-8842. DOI:10.1016/j.ceramint.2018.10.208
- [2] BÍLEK, Petr. Optické metody pro studium filtračních procesů na nanovlákných filtrech: Optical methods for investigation of filtration processes on nanofibrous filters. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2015.
- [3] BLAŽEK, Tomáš. Studium vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v medicíně: Study of the properties of thin films and their medical applications. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2015. Diplomové práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Petr Louda.
- [4] DOHNAL, Radomír. Mikroplasty jsou všude. Vědcům pro výzkum jejich vlivu na naše zdraví chybí kontrolní skupina. *Ekolist.cz*. 27. listopad 2019 [vid. 2019-11-27]. Dostupné z: ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/mikroplasty-jsou-vsude-vedcum-pro-vyzkum-jejich-vlivu-na-nase-zdravi-chybi-kontrolni-skupina
- [5] DOHNAL, Radomír. Mikroplasty v půdě. Němečtí vědci upozorňují na dosud opomíjenou ekologickou hrozbu. *Ekolist.cz*. 27. listopad 2019 [vid. 2019-11-27]. Dostupné z: ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/nemecti-vedci-upozornuji-na-dosud-opomijenou-ekologickou-hrozbu-mikroplasty-v-pude
- [6] DUIS, Karen a Anja COORS, 2016. Microplastics in the aquatic and terrestrial environment: sources (with a specific focus on personal care products), fate and

effects. Environmental Sciences Europe. 28(1), 2. ISSN 2190-4707, 2190-4715. DOI:10.1186/s12302-015-0069-y

- [7] EERKES-MEDRANO, Dafne, Richard C. THOMPSON a David C. ALDRIDGE, 2015. Microplastics in freshwater systems: A review of the emerging threats, identification of knowledge gaps and prioritisation of research needs. Water Research. 75, 63–82. ISSN 0043-1354. DOI:10.1016/j.watres.2015.02.012
- [8] FREIDINGER, Jan. Co jsou mikroplasty a proč je musíme omezit. Greenpeace Česká republika. 26. listopad 2019 [vid. 2019-11-26]. Dostupné z: www.greenpeace.org/czech/clanek/894/co-jsou-mikroplasty-a-proc-je-musime-omezit
- [9] HARVEY, Fiona, 2016. Microplastics killing fish before they reach reproductive age, study finds. The Guardian. ISSN 0261-3077. Dostupné z: www.theguardian.com/environment/2016/jun/02/microplastics-killing-fish-before-they-reach-reproductive-age-study-finds
- [10] HAVLÍČKOVÁ, L.: Detekce mikroplastů v životním prostředí. Bakalářská práce, Karlova Univerzita, Praha 2018
- [11] Hrůza J. Zlepšování filtračních vlastností vlákných materiálů. Disertační práce. Technická Univerzita v Liberci, 2005. p. 80.
- [12] Jelínek Luděk a kol.: Desalinační a separační metody v úpravě vody. 1st ed. Praha: VŠCHT Praha, 2009. P. 129. ISBN 978-80-7080-705-7
- [13] KANG, Jian, Li ZHOU, Xiaoguang DUAN, Hongqi SUN, Zhimin AO a Shaobin WANG, 2019. Degradation of Cosmetic Microplastics via Functionalized Carbon Nanosprings. Matter. 1(3), 745–758. ISSN 2590-2385. DOI:10.1016/j.matt.2019.06.004
- [14] KILIÁN, KAREL, Jíme a pijeme plasty: První studie prokázala mikroplasty v lidských výkalech. VTM.cz [vid. 2019-11-27]. Dostupné z: vtm.zive.cz/clanky/skutečne-jíme-a-pijeme-plasty-studie-prokazala-mikroplasty-v-lidskych-vykalech/sc-870-a-195680/default.aspx

- [15] KLOUDA, Pavel. Moderní analytické metody. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 978-80-86369-07-5
- [16] KOŽÍŠEK, František. Stanovisko Státního zdravotního ústavu – Národního referenčního centra pro pitnou vodu ke zprávě o výskytu mikroplastů v pitné vodě a jeho zdravotním riziku, 2017 [vid. 2019-11-27]. Dostupné z: www.pvk.cz/res/archive/1767/206083.pdf?seek=1506340660
- [17] LU, Kai, Ruxia QIAO, Hao AN a Yan ZHANG, 2018. Influence of microplastics on the accumulation and chronic toxic effects of cadmium in zebrafish (*Danio rerio*). *Chemosphere*. 202, 514–520. ISSN 00456535. DOI:10.1016/j.chemosphere.2018.03.145
- [18] Microplastics in drinking-water. Geneva: World Health Organization; 2019. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO.
- [19] Neckář B, Morfologie a strukturní mechanika obecných vláknenných útvarů, TU 1998 ISBN 80-7083-318-1
- [20] PIVOKONSKY, Martin, Lenka CERMAKOVA, Katerina NOVOTNA, Petra PEER, Tomas CAJTHAML a Vaclav JANDA, 2018. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water. *Science of The Total Environment*. 643, 1644–1651. ISSN 0048-9697. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.08.102
- [21] POPP, Jurij. Mikroplasty v pitné vodě, jejich problematika, metody řešení v odstraňování
- [22] POSPÍCHALOVÁ, Eliška. Separace mikroplastů z čistírenského kalu pomocí těžkých kapalin. Praha, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí. Vedoucí práce Innemanová, Petra.
- [23] REDAKCE EURO.CZ, ČTK. Lidé ročně snědí nejméně 50 tisíc plastových částic. Mikroplasty jsou ve vzduchu, půdě i v oceánech. *Euro.cz*, 2019. Dostupné z: www.euro.cz/udalosti/lide-rocne-snedi-nejmene-50-tisic-plastovych-castic-mikroplasty-jsou-ve-vzduchu-pude-i-v-oceanech-1455346

- [24] REHSE, Saskia, Werner KLOAS a Christiane ZARFL, 2016. Short-term exposure with high concentrations of pristine microplastic particles leads to immobilisation of *Daphnia magna*. *Chemosphere*. 153, 91–99. ISSN 00456535. DOI:10.1016/j.chemosphere.2016.02.133
- [25] ŠTERN, Petr, 2006. Současné možnosti turbidimetrie a nefelometrie. *Klinická biochemie a metabolismus* 3/2006,14(35), str. 146-151
- [26] STRMEŇ, Timotej. Modifikace povrchu materiálů polydopaminovou vrstvou. Praha, 2014. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,. Vedoucí práce Mosinger, Jiří
- [27] TALVITIE, Julia, Anna MIKOLA, Arto KOISTINEN a Outi SETÄLÄ, 2017. Solutions to microplastic pollution – Removal of microplastics from wastewater effluent with advanced wastewater treatment technologies. *Water Research*. 123, 401–407. ISSN 00431354. DOI:10.1016/j.watres.2017.07.005
- [28] UNIVERSITÄT TÜBINGEN, 2016. Microplastics harm freshwater fauna. *ScienceDaily*. Dostupné z: www.sciencedaily.com/releases/2016/04/160413111224.htm
- [29] VAN CAUWENBERGHE, Lisbeth, Lisa DEVRIESE, François GALGANI, Johan ROBBENS a Colin R. JANSSEN, 2015. Microplastics in sediments: A review of techniques, occurrence and effects. *Marine Environmental Research*. 111, 5–17. ISSN 01411136. DOI:10.1016/j.marenvres.2015.06.007
- [30] VRCHOVECKÁ, P. Vliv stříbra na zvýšení účinnosti fotokatalytické inaktivace kvasinek. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 62 s.
- [31] WAGNER, Martin, Christian SCHERER, Diana ALVAREZ-MUÑOZ, Nicole BRENNHOLT, Xavier BOURRAIN, Sebastian BUCHINGER, Elke FRIES, Cécile GROBOIS, Jörg KLASMEIER, Teresa MARTI, Sara RODRIGUEZ-MOZAZ, Ralph URBATZKA, A Dick VETHAAK, Margrethe WINTHER-NIELSEN a Georg REIFFERSCHIED, 2014. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know. *Environmental Sciences Europe*. 26(1), 12. ISSN 2190-4707, 2190-4715.

- [32] YUAN, Jianhua, Jie MA, Yiran SUN, Tao ZHOU, Youcai ZHAO a Fei YU, 2020. Microbial degradation and other environmental aspects of microplastics/plastics. Science of The Total Environment. 715, 136968. ISSN 0048-9697. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.136968