



národní  
úložiště  
šedé  
literatury

**Mikroplasty a jejich odstranění z vod pomocí sorbentů.**

Spáčilová, Markéta  
2021

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-508475>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 04.06.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní [nusl.cz](http://nusl.cz) .

# MIKROPLASTY A JEJICH ODSTRANĚNÍ Z VOD POMOCÍ SORBENTŮ

**Markéta Spáčilová, Pavel Dytrych, Martin Koštejn, Radek Fajgar, Olga Šolcová**

*Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 1/135, Praha 6, 165 02*

*tel.: + 420 220 390 280, email: [spacilova.marketa@icpf.cas.cz](mailto:spacilova.marketa@icpf.cas.cz)*

## Souhrn

Zvýšený výskyt cizorodých látek ve vodních zdrojích, ať už mikroplastů či dalších jiných organických kontaminantů je v současné době stále se zvyšující environmentální problém.

Tato problematika úzce souvisí se zmapováním jejich výskytu ve vodním prostředí, a dále také s možnými způsoby jejich odstranění. V rámci práce byla nejprve provedena charakterizace připravených mikroplastových částic pěti nejčastěji používaných plastů (polyethylen, polyamid, polytetrafluorethylen, polyethylenglykoltereftalát a polystyren) pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM), Ramanovy spektroskopie a infračervené spektroskopie (IČ). Tyto mikroplastové částice byly použity pro přípravu simulovaných vod kontaminovaných mikroplasty. Na těchto vzorcích vod byla vyvinuta metodika určení počtu obsažených částic mikroplastů. Dále byl testován způsob jejich odstranění ze vzorků se simulovanou kontaminací pomocí funkčních sorbentů. Byly použity především sorbenty na bázi přírodních bentonitů a zeolitů. Bylo potvrzeno, že účinnost těchto materiálů závisí nejen na jejich složení a texturních vlastnostech, avšak dá se zvýšit pomocí jejich modifikace.

## Klíčová slova

bentonit; funkční sorbenty; mikroplasty; polykarbonát, sorpce; zeolit

## Summary

The increased occurrence of contaminants in water sources, whether microplastics or other organic contaminants, is currently an ever-increasing environmental problem.

This issue is closely related to the mapping of their occurrence in the aquatic environment, as well as to possible ways to eliminate them. The work first characterized the characterization of prepared microplastic particles of the five most commonly used plastics (polyethylene, polyamide, polytetrafluoroethylene, polyethylene glycol terephthalate and polystyrene) using scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and infrared spectroscopy (IR). These microplastic particles were used to prepare simulated microplastic contaminated waters. A methodology for determining the number of microplastic particles contained was developed on these water samples. Furthermore, the method of their removal from samples with simulated contamination using functional sorbents was tested. Sorbents based on natural bentonites and zeolites were mainly used. It has been confirmed that the effectiveness of these materials depends not only on their composition and textural properties, but can also be increased by modifying them.

## Keywords

bentonite; functional sorbents; microplastics; polycarbonate, sorption; zeolite

## Úvod

V několika posledních dekádách se průmyslově vyráběné polymery využívají skoro ve všech odvětvích spotřebního průmyslu. Současně se zvyšující spotřebou a tedy i produkcí plastů dochází k nekontrolovatelnému znečištění životního prostředí a tedy i oceánů či moří. Vyskytující se plasty se dělí do několika skupin na základě jejich velikosti. Jedná se o megaplasy, makroplasty, mezoblasy a posledním skupinou jsou mikroplasty (někdy nazývané také nanoplasty) [1]. V posledních letech je pozornost stále více zaměřena na mikroplasty s ohledem na jejich dopady na zdraví a celkově na životní prostředí [2,3].

Mikroplasty jsou drobné částice polymerů o nejjednodušším tvaru s velikostí, která je definována od 1,6  $\mu\text{m}$  do 10 mm [4]. Na základě původu, jakým se do životního prostředí tyto mikroplasty dostávají, se dělí na mikroplasty primární a sekundární. Za primární mikroplasty jsou považovány částice vznikající při průmyslových výrobcích spotřebního zboží již ve velikostním intervalu odpovídajícím mikroplastům [5], anebo to jsou cíleně vyráběné částice nezbytné pro další výrobu. Patří sem například plastové pelety, vlákna či obaly na různé prášky pro kosmetický průmysl [5,6]. Mnoho odvětví průmyslu

ke znečištění přispívá, ovšem kosmetický průmysl a celkově i výrobky osobní péče (PCP z anglického personal care products) primárními plasty doslova přetékají. Přítomnost těchto plastů nalezneme v hojně míře v následujících produktech: zubní pasty, různé šampony, sprchové gely, některé typy deodorantů, pleťové krémy, tekuté make-upy, tvářenky, oční stíny, řasenky, krémy na holení, výrobky pro děti, čistící prostředky na obličej (peelingy), různé krémy, produkty na barvení vlasů, laky na nehty či opalovací krémy. [7,8]. Do kosmetických přípravků se polymerní přísady přidávají například jako regulátory viskozity, pojiva tekutých absorbentů, objemová činidla, plnidla na vrásky či třpytky [9].

Sekundární mikroplasty jsou výsledkem fyzikálního, chemického a biologického rozkladu v průběhu času (fragmentací a degradací) větších polymerních komponentů [10] včetně vláken z textilií. Při praní textilních materiálů s příměsí polymerů dochází k uvolňování mikroplastových vláken do odpadní vody, ze které nejsou čistítkami odpadních vod zcela účinně odstraněny.

Jedny z prvních obav týkajících se dopadů plastového znečištění ve vodách se objevily již v 70. letech minulého století [11] a nyní je tomuto tématu věnována velká pozornost. Problematice věnující se výskytu a nežádoucím vlivům mikroplastů na organismy vyšlo během posledních dvou let více jak tři tisíce publikací [12,13,14].

Cílem této studie je nalezení možného a ekonomicky přijatelného způsobu odstranění mikroplastů z vod pomocí přírodních sorbentů, jakými jsou zeolity a bentonity. Tyto materiály mohou být následně modifikovány, aby byla zvýšena jejich afinita k zachycované látce, a tím také zvýšena účinnost jejího zachytu. Na základě charakterizace byly vybrány 3 sorbenty, na kterých bylo testováno odstranění jednotlivých druhů mikroplastů z vod.

## Experimentální část

### Použité materiály

V tabulce (Tab. 1) jsou shrnuty použité materiály včetně jejich popisu a výrobce (původu). Velikosti částic udané v tabulce uvádí přímo výrobce, anebo v případě připravených částic mikroplastů byla jejich velikost zjištěna pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM).

**Tab. 1:** Seznam použitých materiálů

Použitý materiál	Popis	Původ/ výrobce
Bentonit Braňany EXTRA	Jíl, prášek, velikost částic < 3 mm	Dekonta, a.s.
Bentonit Braňany STELIVO	Jíl, prášek, velikost částic < 3 mm	Dekonta, a.s.
Zeolit Klinoptilolit	Zeolit, velikost částic 1 – 2,5 mm	Uprav vodu.cz
Polyetylen glykoltereftalát	Velikost částic < 500 $\mu\text{m}$	Láhev na pití
Polytetrafluorethylen	Velikost částic < 500 $\mu\text{m}$	Surový kus PTFE
Polystyren	Velikost částic < 500 $\mu\text{m}$	Kelímek od jogurtu
Polykarbonát	Velikost částic < 500 $\mu\text{m}$	CD/DVD disk
RED PMS-0,98	Červené kuličky polyethylenu, velikost částic 125 - 150 $\mu\text{m}$	Cospheric
RED PMS-0,98	Červené kuličky polyethylenu, velikost částic 250 - 300 $\mu\text{m}$	Cospheric
Nerezové síto	Drátěná nerezová tkanina o velikosti ok 25 $\mu\text{m}$	Euro SITEX s.r.o.

U použitých sorbentů byla provedena důkladná texturní charakterizace. Texturní charakteristiky  $S_{BET}$ ,  $S_{meso}$ ,  $V_{mikro}$  a distribuce velikosti pórů byly určeny pomocí fyzikální adsorpce dusíku (-195,8 °C) na přístrojích ASAP 2050 a 2020 od firmy Micromeritics. Předúprava sorbentů pro analýzu spočívala ve vysušení daného vzorků ve vakuu (1 Pa, 105 °C) po dobu 12 hodin. Objem mikropórů ( $V_{mikro}$ )

a specifický povrch mesopórů ( $S_{meso}$ ) byl stanoven z adsorpčně-desorpčních izoterem pomocí modifikované rovnice BET [15] a t-plot s využitím standardní izotermy Lecloux-Pirard [16].

### **Příprava mikroplastů**

Nejprve bylo nutno získat mikroplastové částice, které by odpovídaly reálným plastům vyskytujícím v přírodě. Bylo tedy nutné takovéto částice mikroplastů uměle připravit. Pro jejich přípravu byla zvolena simulovaná degradace oděrem pomocí různých nástrojů. K přípravě mikroplastů oděrem byly využity následující nástroje: smirkový papír o různých zrnitostech, korundový brusný kámen (TYROLIT) a jako poslední byla k přípravě použita přímá elektrická bruska (EXTOL PROFI, 130 W) s diamantovými nástavci o hrubosti 400. Síla a čas vynaložené na přípravu částic se odvíjely od vlastností (měkkosti/křehkosti) namáhaného materiálu.

### **Charakterizace mikroplastů**

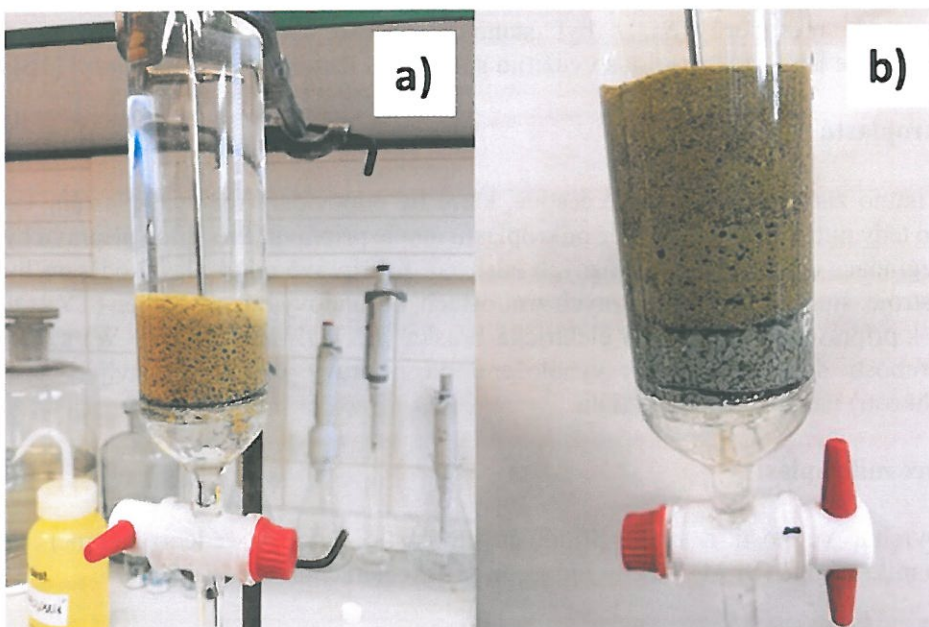
Mapování povrchu, velikosti a tvaru připravených částic bylo provedeno pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM) Tescan Indusem, při akceleračním napětí 15 kV.

Další charakterizace částic proběhla pomocí Ramanovy spektroskopie (Nicolet Almega XR s mikroskopem Olympus BX51, excitační laser 473 nm, 5 mW výkon) zajišťující spektra pro vytvoření knihovny mikroplastů umožňující přesnou detekci různých typů mikroplastů.

Elementární analýzy byly provedeny pomocí SEM vybaveným rentgenovou spektroskopií s rozptylem energie (EDX, detektor XFlash 5010 a Quantax 200). Měření byla provedena při akceleračním napětí 15 kV. Kombinací metod EDX a mikro-FTIR byla provedena kompletní kvalitativní analýza vzorků obsahujících různé druhy mikroplastů.

### **Testování účinnosti sorbentu**

Pro odstranění mikroplastů byla navržena a vytvořena speciální skleněná kolona obsahující perforovanou přepážku, na které byl nanesen sorbent (Obr. 1). Pro tyto testy byly vybrány dva bentonity (Braňany EXTRA a Braňany STELIVO) a zeolit Klinoptilolit. Sorpční kolona je složena ze skleněné 50 cm dlouhé trubice o vnitřním průměru 4,1 cm, která je dole zúžena a vyústíuje kohoutem. Dále je kolona opatřena pohyblivou nerezovou sítkou na tyči, která je uložena na skleněném perforovaném dně. Tato pohyblivá část slouží zejména k jednodušší manipulaci se sorbentovým ložem při čištění aparatury.



**Obr. 1:** a) Sorpční kolona s vrstvou bentonitu Braňany EXTRA, b) kolona s výškou lože 2 cm Klinoptilolitu (spodní vrstva) a 5 cm bentonitu Braňany EXTRA

Na perforované dno kolony, byla pod vrstvou bentonitu (Braňany EXTRA) uložena vrstva zeolitu Klinoptilolitu o zrnitosti (1 – 2,5 mm). Tím byl zajištěn optimální průtok skrz celé sorbentové lože a zároveň se zabránilo vymývání jemných částic bentonitu. Toto uspořádání je zobrazeno na Obr. 1 b).

Před samotným testováním bylo nutné po naplnění aparatury sorbentem propláchnutí kolony alespoň 2 litry vody, aby byl optimalizován průtok vody. Proplach aparatury také sloužil k ověření stability náplně sorbentu.

V průběhu experimentů byla kolona s dvousložkovou náplní sorbentů testována pro několik různých výšek bentonitového lože (1 – 10 cm). Vrstva Klinoptilolitu byla ponechána na výšce 2 cm, jelikož jeho výška neovlivňovala míru záchytu mikroplastů.

V rámci testů bylo přidáno 30 mg pevných mikroplastových částic připravených z polykarbonátu (PC) či 100 ml roztoku o koncentraci 50 mg/l PC. Na výtoku z kolony bylo umístěno filtrační nerezové síto s velikostí ok 25  $\mu\text{m}$ , na kterém docházelo k záchytu mikroplastů prošlých kolonou. Vzorkování bylo provedeno po průtoku příslušného množství připraveného roztoku mikroplastů. Následně byla kolona promývána vodou, při kterém probíhalo vzorkování (po prolití 500 ml, 1 000 ml, 1 500 ml, 2 500 ml a 10 000 ml). Tímto způsobem bylo sledováno možné vymývání mikroplastů z kolony. Nerezové sítko bylo opláchnuto ethanolem (10 ml) a následně byly vzorky zakoncentrovány. Takto připravené vzorky analyzovány pomocí SEM/EDX a byl vyhodnocen počet zachycených částic na nerezovém sítu.

## Výsledky

### Příprava mikroplastů a určení jejich velikosti

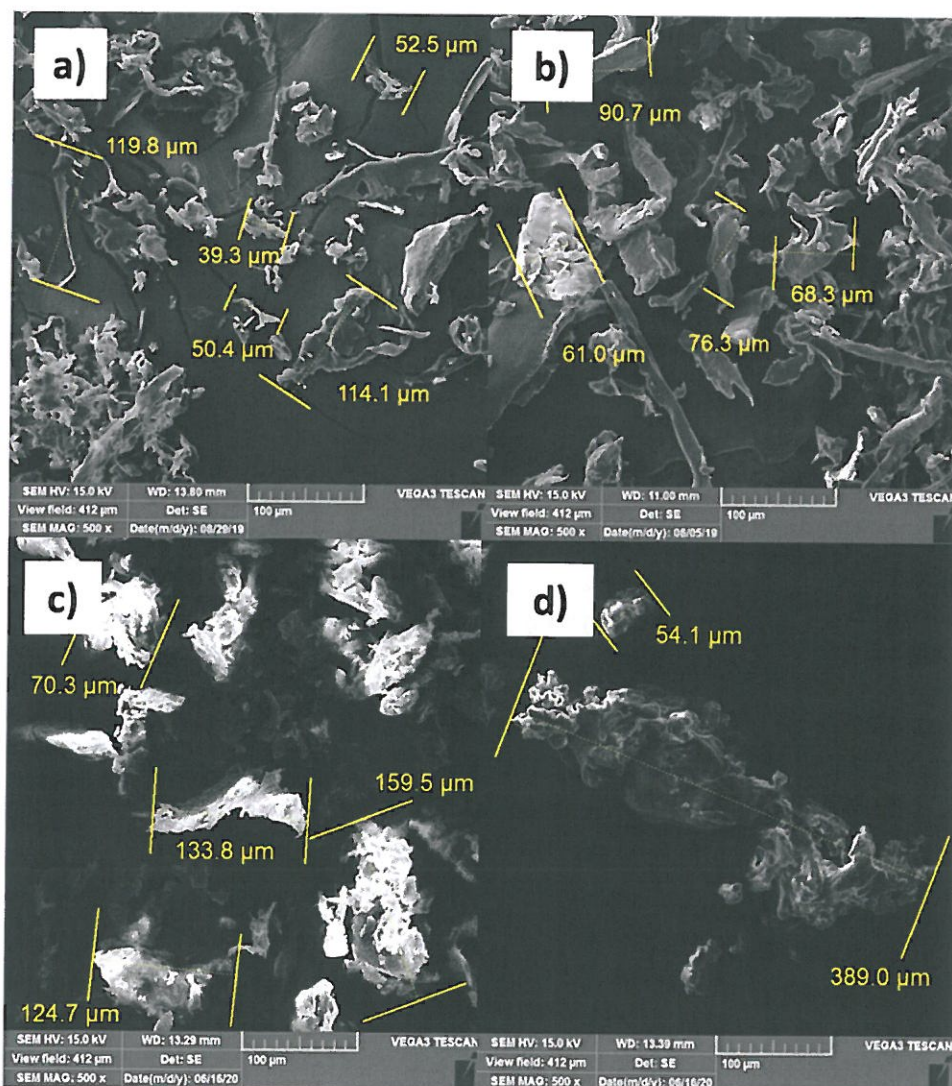
Pro přípravu částic mikroplastů bylo využito několik různých způsobů za použití různých nástrojů. Ve všech případech byly mikroplasty připraveny oděrem. Jednou ze zkoumaných metod byla příprava mikroplastů pomocí smirkového papíru (SP) o různých hrubostech. Tento postup byl časově náročný a množství připraveného vzorku neodpovídalo vynaložené práci. Dalším testovaným způsobem bylo využití brusného kamene (BK). Tento způsob poskytoval mikroplasty o vhodné distribuci velikosti částic, ovšem množství připraveného vzorku bylo opět malé (v řádech desítek mikrogramů). Jako poslední byla testována příprava mikroplastů pomocí elektrické přímé brusky (EB), která disponovala

bohatou plejádou diamantových nástavců. Pomocí EB bylo dosaženo nejlepších výsledků, co se množství týče, ovšem velikost částic byla lehce větší než v předchozích 2 případech.

Všechny výše zmíněné způsoby přípravy simulovaly běžnou degradaci plastů vyskytujících se v přírodě.

Na následujících obrázcích jsou zachyceny fotografie pořízené pomocí SEM, na kterých lze vidět tvar a velikost částic připravených mikroplastů. Obr. 2 a) zobrazuje částice polyethylenglykol tereftalátu (PET, zdroj PET láhev) připravených pomocí smirkového papíru (SP) o zrnitosti 320. Polyethylenglykol tereftalát je poměrně měkký a lehce brousitelný materiál a při jeho obroušování smirkovým papírem o zrnitosti 320 došlo ke vzniku i velmi malých částic o velikosti pod 40  $\mu\text{m}$ , ale i větších nepravidelných částic s velkou mírou členitosti (velikost  $>100 \mu\text{m}$ ).

Další obrázek (Obr. 2 b) zobrazuje částice polytertrafluorethylenu (PTFE) připravených pomocí SP 240. Jelikož je surový kus PTFE velice tvrdý materiál, bylo velice obtížné jeho obroušení pomocí smirkového papíru. Vzhledem k jeho vlastnostem došlo ke vzniku větších méně členitých částic o velikosti pohybující se kolem 100  $\mu\text{m}$ .



**Obr. 2:** Snímky jednotlivých mikroplastů pořízené pomocí SEM a) PET SP 320, b) PTFE SP 240, c) PS EB 400 a d) PC EB 400

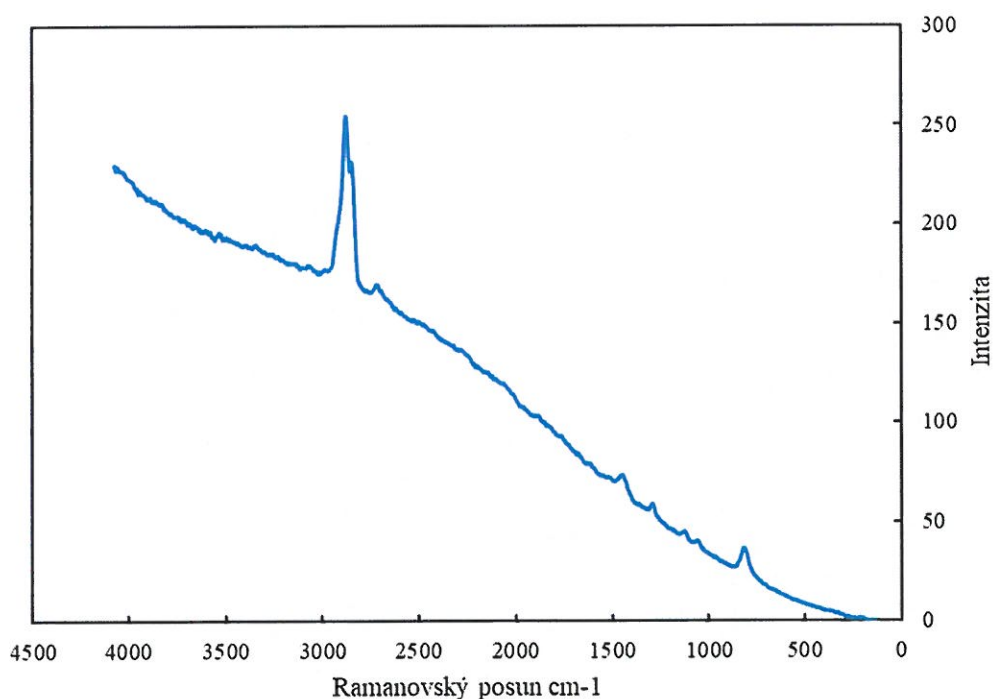
Dále byly zkoumány polystyrenové (PS) částice (Obr. 2 c), jejichž příprava byla provedena obroušením PS kelímku pomocí přímé elektrické brusky (EB) s diamantovým nástavcem o zrnitosti 400. Tímto

způsobem bylo připraveno razantně větší množství částic, než v předchozích případech, ovšem velikost částic se pohybovala spíše nad 100  $\mu\text{m}$ .

Pomocí elektrické brusky bylo také připraveno velké množství částí polykarbonátu (PC, zdroj polymerní část CD/DVD disku; Obr. 2 d). Při obroušování tvrdého PC docházelo k zahřívání broušeného materiálu a natavování jeho povrchu, což způsobilo vznik větších částic o velikosti kolem 400  $\mu\text{m}$ .

### Charakterizace mikroplastů

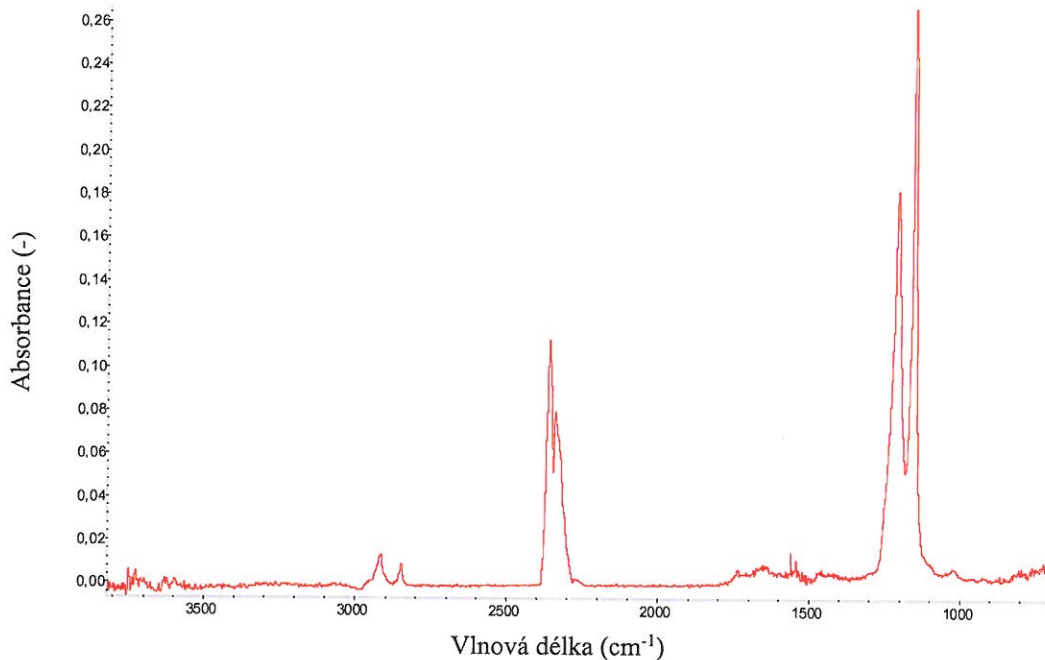
Částice připravené pomocí simulovaného oděru byly dále charakterizovány pomocí Ramanovy spektroskopie. Pomocí Ramanova spektrometru byla získána jednotlivá spektra daných částic, ze kterých byla vytvořena knihovna sloužící pro budoucí detekci mikroplastů. Na Obr. 3 je vyobrazeno spektrum polyethylenu získané pomocí Ramanovy spektrometrie. Polyethylenové částice byly připraveny pomocí smirkového papíru o zrnitosti 320.



Obr. 3: Ramanovo spektrum polyethylenu připravené pomocí smirkového papíru o zrnitosti 320

V průběhu měření bylo zjištěno, že po roztrhání polymerních řetězců během přípravy mikroplastů dochází k prudkému nárůstu fluorescence, která v některých případech (především u plastů s organickými funkčními skupinami) vede téměř k nemožnosti užití této techniky pro identifikaci mikroplastů. Ovšem i přes poměrně vysokou míru fluorescence, jsou na spektru vidět charakteristické fononové módy, které odpovídají polyethylenu (Obr. 3). Tyto viditelné Ramanovy posuny pohybující se okolo 3000  $\text{cm}^{-1}$  přísluší asymetrickému a symetrickému pnutí  $\text{CH}_2$  vazeb.

Pro měření byl využíván Ramanův spektrometr opatřený modrým laserem, ovšem pro lepší viditelnost jednotlivých specifických vibrací je možné použití laseru zeleného, anebo zvolit jinou doplňkovou metodu, což je např. infračervená spektroskopie. Touto metodou je možno získat lépe rozlišená spektra studovaných mikroplastů a pomocí ZnSe ATR techniky je možné změřit velmi kvalitní spektra studovaných materiálů, a to i v případě mikročástic připravených odbroušením z objemového vzorku plastu (Obr. 4).



**Obr. 4:** Spektrum polytetrafluorethylenových částic o velikosti  $>100 \mu\text{m}$  (SP 320)

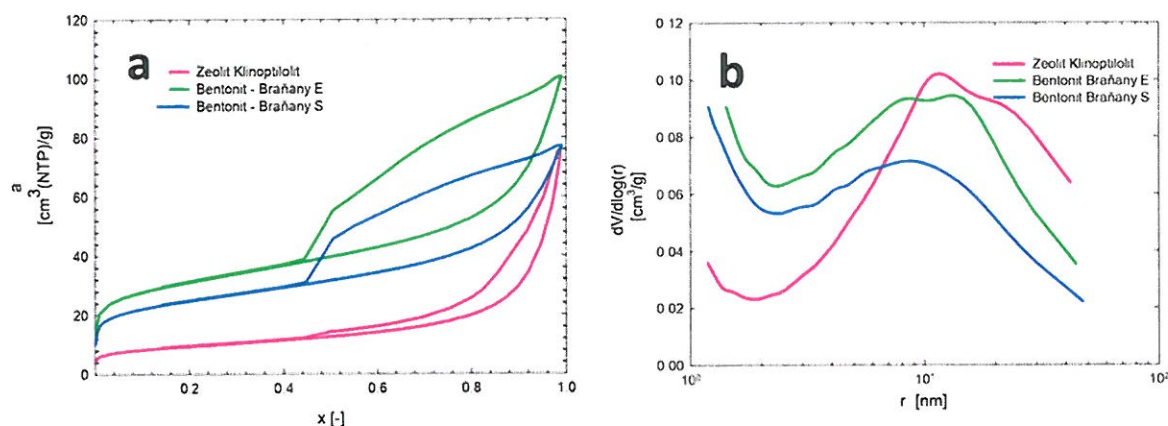
#### **Texturní charakteristiky vybraných sorbentů**

Všechny sorbenty byly charakterizovány s ohledem na jejich strukturní a texturní vlastnosti, které mají klíčovou roli na jejich účinnost.

Na Obr. 5 a) jsou zobrazeny získané izotermy, kde  $a$  je adsorbované množství dusíku vztažené na gram použitého sorbentu, a kde  $x$  označuje relativní tlak (podíl tlaku adsorbátu  $p$  a tlaku nasycených par adsorbátu při teplotě měření  $p_0$ ). Všechny izotermy na obrázku 5 a) odpovídají tvarem izotermám IV typu. Tento typ izoterm je charakteristický pro mesoporézní látky. Na průběhu izoterm lze pozorovat i strmý vzestup linie v oblasti nízkých tlaků, který signalizuje přítomnost nepatrného množství mikropórů. Objem mikropórů u bentonitu Braňany EXTRA ( $V_{micro} = 17 \text{ mm}^3_{liq}/\text{g}$ ) je ze získaných hodnot největší. U dvojice bentonitů lze vidět dobře viditelnou hysterezní smyčku, která značí objemové zaplňování mezopórů. Takto široce rozevřená hysterezní smyčka (typ H2) vypovídá o přítomnosti, buď otevřených válcovitých pórů, anebo nepravidelně uzavřené póry (lahvovitý tvar). Naopak tvar hysterezní smyčky příslušící zeolitu Klinoptilolitu (typ H3) značí, že je tento adsorbent složen spíše většími destičkovitými částicemi, mezi kterými se vytváří tzv. štěrbinové póry.

Obrázek 5 b) zobrazuje distribuce pórů získané z adsorpčních větví příslušných izoterm. Studované materiály obsahují velmi malou část mikropórů a jsou zde zastoupeny především mesopóry s velikostí kolem 10 nm.





**Obr. 5:** a) Izoterma fyzikální adsorpce dusíku pro použité sorbenty, b) distribuce mesoporů z adsorpční větve isotermy fyzikální adsorpce dusíku pro použité sorbenty

V tabulce (Tab. 2) jsou sumarizována naměřená data použitých sorbentů získaná pomocí základních texturních charakteristik.

**Tab. 2.** Texturní charakteristiky použitých sorbentů

Sorbent	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{meso}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{tot}$ ( $\text{mm}^3_{liq}/\text{g}$ )	$V_{micro}$ ( $\text{mm}^3_{liq}/\text{g}$ )
Bentonit Braňany EXTRA	107	76	157	17
Bentonit Braňany STELIVO	86	58	113	13
Zeolit Klinoptilolit	33	21	114	6

Získaná data z analýzy texturní charakteristiky potvrzují, že bentonity Braňany EXTRA a STELIVO vykazují podobné hodnoty  $S_{BET}$  107, resp. 86  $\text{m}^2/\text{g}$  a  $V_{micro}$  17, resp. 13  $\text{mm}^3_{liq}/\text{g}$ , avšak jako sorpčně a ekonomicky vhodnější do dalších experimentů byl vybrán bentonit Braňany EXTRA, který dosahoval nejvyšších hodnot u všech charakteristických deskriptorů texturních vlastností (viz Tab. 2). Jako náplň sorpční aparatury byl vzhledem k vlastnostem a ekonomice procesu vybrán přírodní sorbent bentonit Braňany EXTRA získaný z lomu Braňany u Mostu.

### Modifikace sorbentu

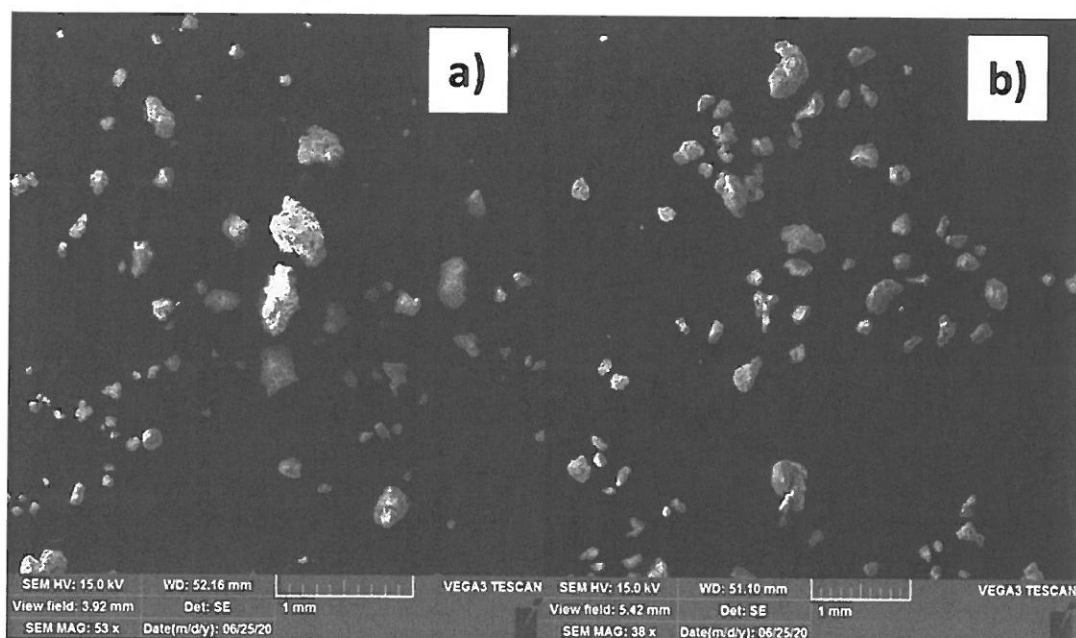
Vybraný sorbent, bentonit Braňany EXTRA, byl nejprve po částečném vysušení rozemlet v kulovém mlýně na částice o střední geometrické velikosti menší než 3 mm. Během prvních sorpčních testů bylo zjištěno, že pro optimální funkci aparatury je nezbytné ještě před jejím plněním zbavit sorbent prachové frakce. K tomuto účelu byly využity dvě metody; sítování a hydrodynamické frakcionace.

Sítování se pro odprášení sorbentu neosvědčilo, kvůli hygroskopickým vlastnostem bentonitu. Předemletý bentonit obsahoval mnoho shluků částic, ve kterých byly pohlceny právě i prachové částice a při kontaktu s vodou došlo k jejich uvolnění. Po naplnění kolony takto připraveným sorbentem došlo k jejímu následnému ucpání.

Druhým testovaným způsobem byla hydrodynamická separace. Při tomto procesu byl namletý bentonit smísen s vodou v objemovém poměru 1:10. Směs byla důkladně promíchána a po cca 10 sekundách byl roztok dekantován. Tento postup byl 10 – 15 opakován, čímž bylo zajištěno odstranění nežádoucí prachové frakce. Touto technikou došlo ke vzniku stejnorodější směsi, co se velikosti částic týče.

Na Obr. 6 a) lze vidět původní vzorek bentonitu Braňany EXTRA, který obsahuje shluky větších částic a druhý modifikovaný bentonit (Obr. 6 b) s menším počtem těchto shluků a s výrazně nižším množstvím prachových částic.

Takto modifikovaný vlhký bentonit byl nadále využit při sorpčních experimentech jako náplň kolony.



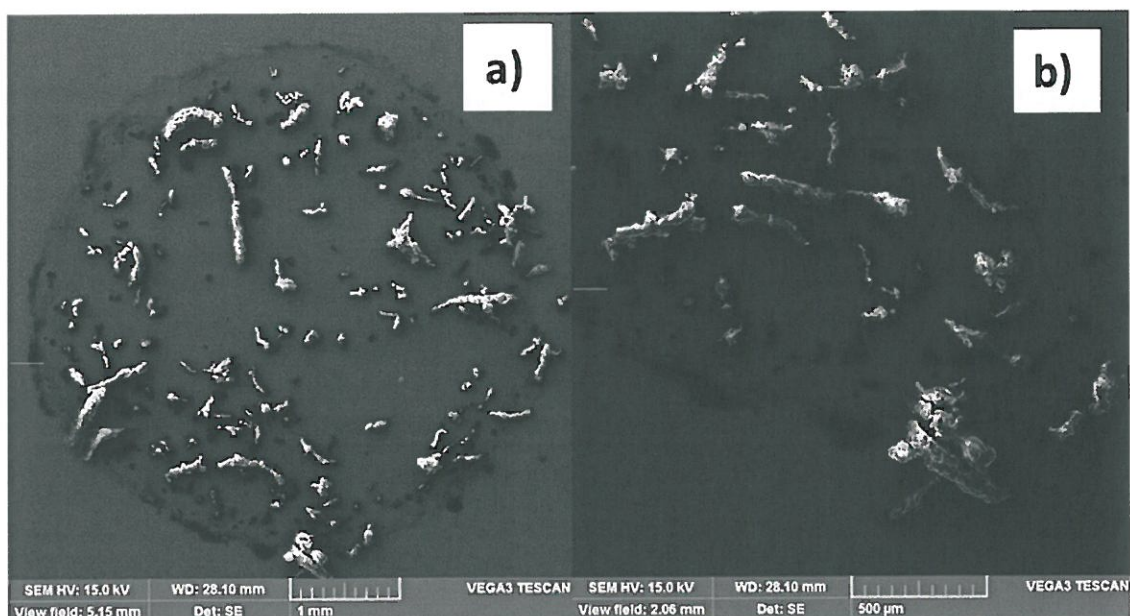
**Obr. 6:** a) bentonit Braňany EXTRA před úpravou, b) bentonit Braňany EXTRA po hydrodynamické separaci prachových částic

### Sorpční testy

Testy účinnosti byly provedeny s ohledem na záchyt mikroplastů a na jejich možné vymývání ze sorbentu. V rámci experimentů byla testována dvě odlišná množství mikroplastů, a to 5 a 30 mg.

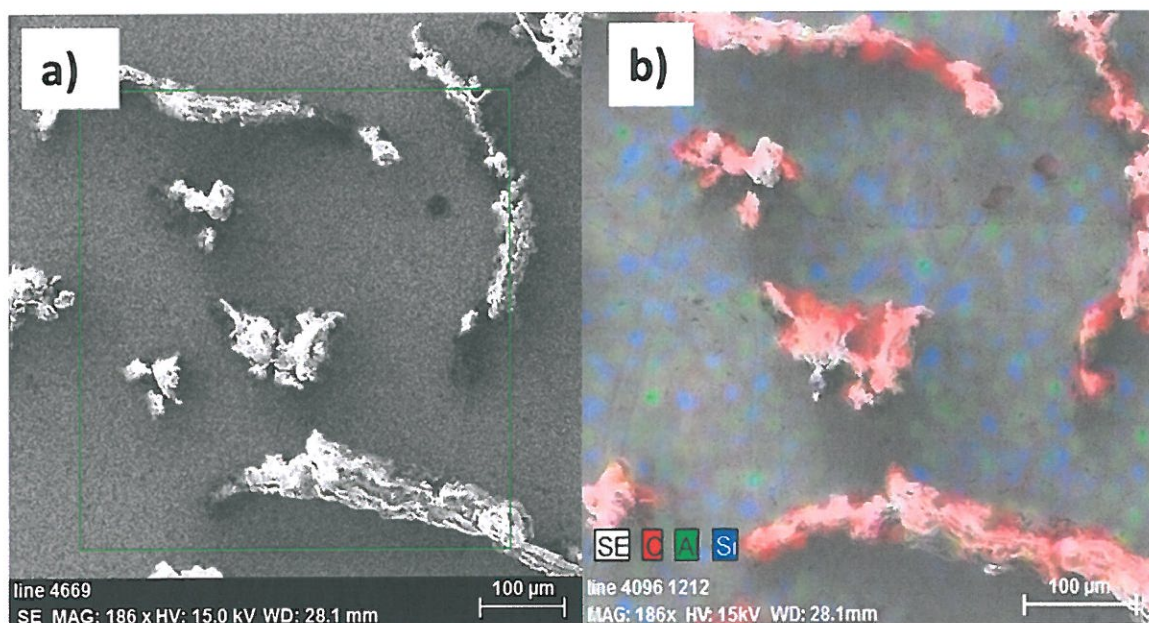
Kolona s dvousložkovou náplní sorbentů byla v průběhu experimentů testována pro několik různých výšek bentonitového lože. Vrstva Klinoptilolitu byla ponechána na výšce 2 cm, jelikož jeho výška neovlivňovala míru záchytu mikroplastů.

Na Obr. 7 (a, b) pořízeném na SEM lze pozorovat množství mikroplastů v zásobním roztoku připraveného z 30 mg PC v 50 ml vody. Obrazovou analýzou byla určena distribuce velikostí částic mikroplastů, která byla statisticky vyhodnocena.



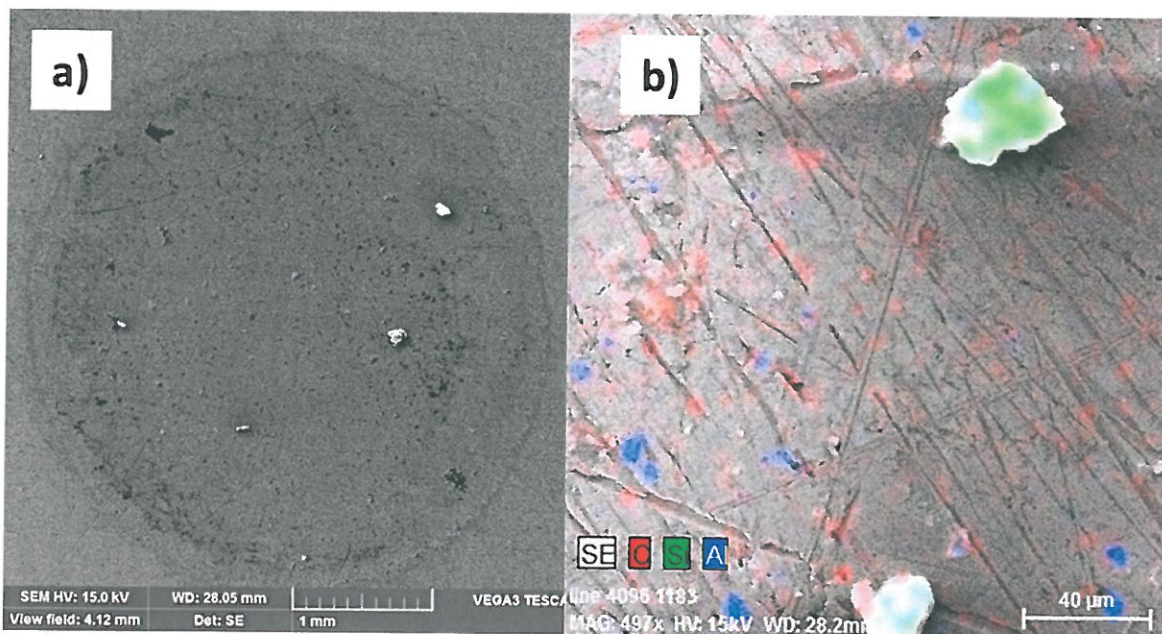
**Obr. 7:** a) Zásobní roztok – 30 mg PC v 50 ml vody (SEM), b) detailní záběr částic PC (SEM)

Na Obr. 8 je zobrazeno mapování prvků metodou EDX ze zásobního roztoku (30 mg PC/50 ml vody). Přítomnost mikroplastů je zřejmá z podílu červené barvy a kontrastu v obrázku. Detailní pohled na částice pomocí SEM (Obr. 8 a) a elementárního mapování prvků: C, Al, Si (Obr. 8 b, EDX) potvrzuje v zásobním roztoku (30 mg PC 50 ml vody) pouze přítomnost mikroplastů.



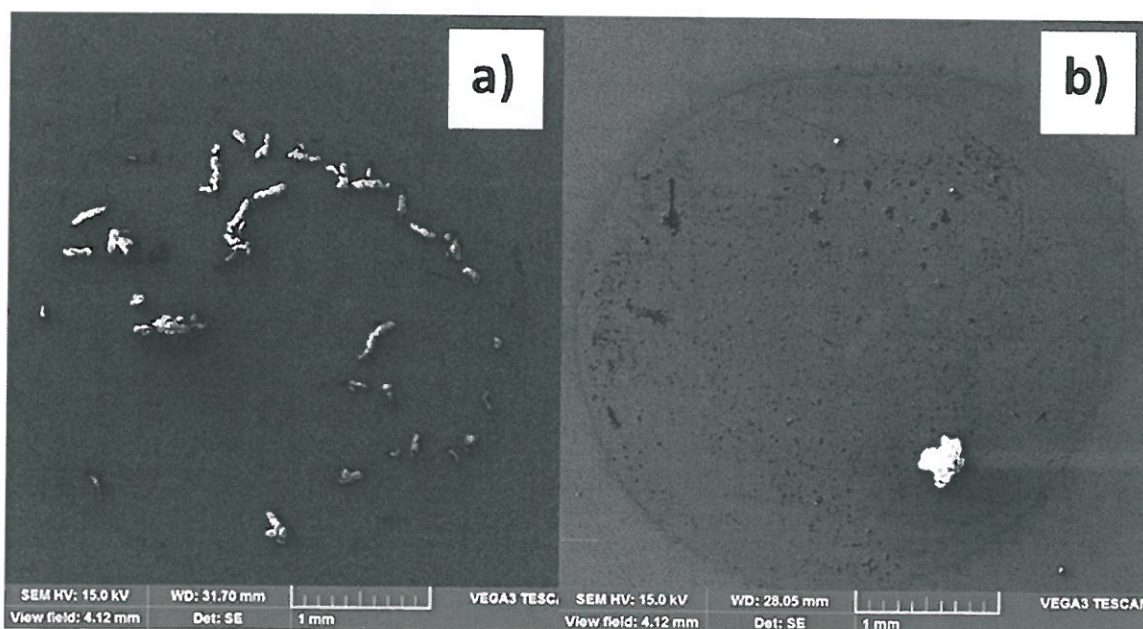
**Obr. 8:** a) Detail částic PC ze zásobního roztoku (SEM), b) elementární mapování (EDX) částic ze zásobního roztok

Na Obr. 9 a) je zachycena fotografie ze SEM pro vzorek získaný po nadávkování 30 mg PC/ 50 ml a následnému prolití 100 l vody kolonou a na Obr. 9 b) zachycena elementární analýza částic, která potvrzuje, že vymyté částice, které lze vidět na fotografii pochází ze sorbentu.



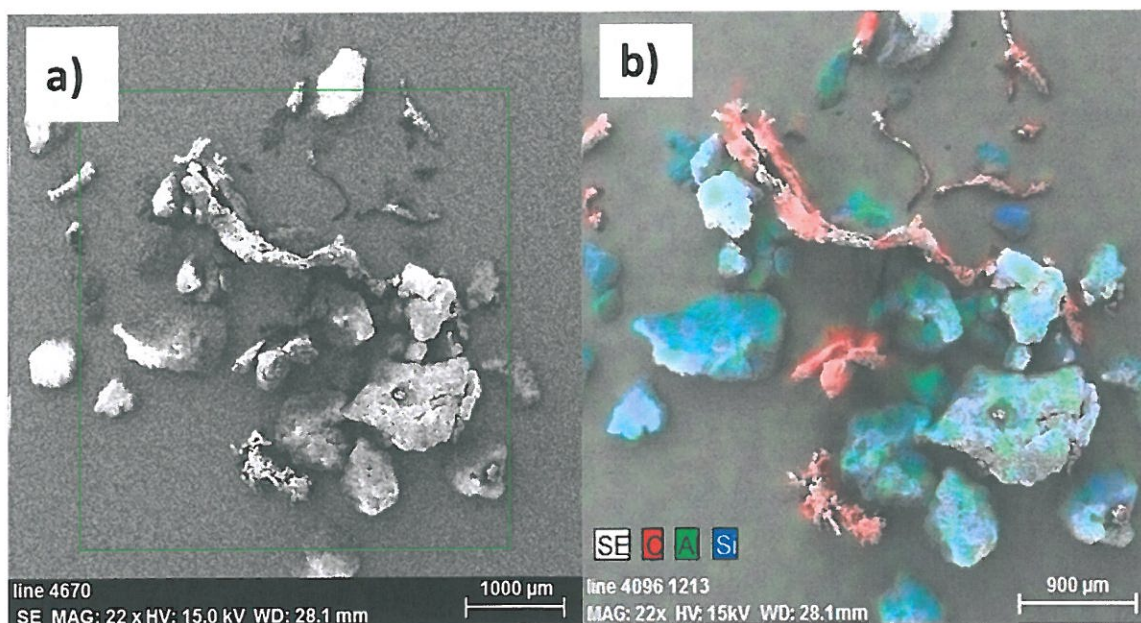
**Obr. 9.:** a) Makroskopický pohled na mikročástic PC v zásobním roztoku 30 mg PC/50ml vody, b) po prolití 100 l vody sorbentem s *ad a*) mikročásticemi

Na Obr. 10 a) je fotografie množství mikroplastů v zásobním roztoku zachycena pomocí SEM. Tento vzorek byl připraven prolitím 100 ml připraveného zásobního roztoku o koncentraci 50 mg PC/l (tedy cca 5 mg mikroplastů) skrz nerezové sítko. Obrázek (Obr.10 b) představuje vzorek po nadávkování 100 ml roztoku s mikroplasty a následném prolití kolony 100 l vody. I v tomto případě byl vzorek podroben analýze SEM/EDX a bylo zjištěno, že velká částice je původem ze sorbentu.



**Obr. 11:** a) Makroskopický pohled na mikročástic PC v zásobním roztoku 50 mg PC/l vody, b) po prolití 100 l vody sorbentem s *ad a*) mikročásticemi

Paralelní důkaz záchytu mikroplastů v sorbentu byl proveden pomocí elementárního mapování vzorku použitého sorbentu. V rámci EDX analýzy byl mapován vzorek bentonitu kde bylo do kolony nadávkováno 30 mg PC a následně byla kolona proplachována 100 l vody (Obr. 12 a) a 12 b). Z těchto obrázků je evidentní, že odebraný vzorek sorbentu obsahuje zachycené částice mikroplastů (červená) a sorbentu (zelená a modrá).



**Obr. 12:** a) Analyzovaná oblast, b) mapping prvků C, Al a Si pomocí EDX

Zádrž mikroplastů byla testována i na komerčně dostupných mikroplastech od firmy Cospheric. Zachycení barvených (červených) PE koulí o průměru 125 – 300 µm ve vrstvě dvousložkového sorbentu (2 cm klinoptilolitu a 5 cm bentonitu Braňany EXTRA) je vyobrazeno na obrázku 13. Pro tento experiment bylo použito 50 mg vzorku suspendovaných barvených koulí v 50 ml vody. Polyethylenové částice nebyly vyplavovány převážně díky jejich hustotě nižší než 1 g/ml, plavaly na vodě.



**Obr. 13:** Detail sorpční kolony během prolití PE koulí

## Závěr

V rámci práce byl testován záchyt mikroplastů z vod pomocí přírodních sorbentů. Vzhledem k tomu, že na trhu jsou dostupné pouze některé mikroplasty, a to jen ve tvaru více či méně pravidelných kuliček, byla nejprve vyvinuta příprava částic mikroplastů odpovídajících tvarem mikroplastům se vyskytujících v reálných vodách. Jako optimální pro přípravu široké distribuce velikosti částic byla ověřena metoda využívající elektrické přímé brusky. Velikosti částic spadaly do intervalu velikostí od jednotek µm, v případě přípravy pomocí jemného brusného kamene, až po částice s velikostí kolem 500 µm (natavené

částice polykarbonátu). U všech připravených mikroplastů byly identifikovány fragmenty s velice nepravidelným tvarem a bohatě členitými okraji.

Větší částice (> 200  $\mu\text{m}$ ) byly charakterizovány pomocí Ramanova spektrometru s modrým laserem, který umožnil i přes poměrně velkou míru luminiscence získat spektra s dobře viditelnými charakteristickými píky. Na základě získaných spekter byla vytvořena knihovna jednotlivých mikroplastů, která umožňuje identifikaci různých mikroplastů z reálných vzorků.

Zároveň bylo zjištěno, že pro analýzu menších částic mikroplastů (> 200  $\mu\text{m}$ ) je vhodnější využít metody mikroFTIR, která poskytuje kvalitní rozlišení spekter i pro případ malých roztrhaných částic s vyšší mírou luminiscence.

Pro záchyt mikroplastů byla úspěšně otestována sorpční náplň skládající se ze zeolitu Klinoptilolitu a hydrodynamicky modifikovaného bentonitu Braňany EXTRA. Optimálních výsledků pro zadrž mikroplastů bylo dosaženo při použití náplně o výšce sorbentového lože 2 cm Klinoptilolitu a 5 cm bentonitu Braňany EXTRA. Při tomto uspořádání byl získán záchyt nad 96 % mikročástic, jak při použití nízkého množství mikroplastů – 5 mg, tak i při množství vysokém – 30 mg. Zároveň bylo ověřeno, že téměř nedochází k vyplavování částic mikroplastů ze sorbentu.

### Poděkování

Autoři děkují za finanční podporu Ministerstvu průmyslu a obchodu České republiky (projekt FV40126).

### Literatura

- [1] Browne M.A., Galloway T.S., Thompson R.C. (2010): Spatial patterns of plastic debris along estuarine shorelines. *Environ. Sci. Technol.*, 44, str. 3404–3409.
- [2] Guimarães A.T.B., Charlie-Silva I., Malafaia G. (2021): Toxic effects of naturally-aged microplastics on zebrafish juveniles: A more realistic approach to plastic pollution in freshwater ecosystems. *J. Hazard. Mater.* 407.
- [3] Anagnosti L., Varvaresou A., Pavlou P., Protopapa E., Carayanni V. (2021): Worldwide actions against plastic pollution from microbeads and microplastics in cosmetics focusing on European policies. Has the issue been handled effectively?, *Mar. Pollut. Bull.* 162.
- [4] Karbalaei S., Hanachi P., Walker T.R., Cole M. (2018): Occurrence, sources, human health impacts and mitigation of microplastic pollution. *Environ. Sci. Pollut. Res. - Int.*, 25, str. 36046–36063.
- [5] Gesamp, (2016). Sources, Fate and Effects of Microplastics in the Marine Environment: Part Two of a Global Assessment. IMO/FAO/UNESCOIOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection., str. 220.
- [6] Fendall L.S., Sewell, M.A., (2009): Contributing to marine pollution by washing your face: microplastics in facial cleansers. *Mar. Pollut. Bull.* 58, str. 1225–1228.
- [7] Hintersteiner I., Himmelsbach M., Buchberger WW. (2015): Characterization and quantitation of polyolefin microplastics in personal-care products using high-temperature gel-permeation chromatography. *Anal Bioanal Chem.*, 407(4), str.1253 –1259.
- [8] Conkle J.L., Báez Del Valle C.D., Turner J.W. (2018): Are We Underestimating Microplastic Contamination in Aquatic Environments?. *Environ. Manag.*, 61, str.1–8.
- [9] UNEP (United Nations Environment Programme). (2015): Plastic in Cosmetics, 38 stran. Dostupné na: [http://apps.unep.org/publications/index.php?option=com\\_pub&task=download&file=011718\\_en](http://apps.unep.org/publications/index.php?option=com_pub&task=download&file=011718_en).
- [10] Browne M.A., Dissanayake A., Galloway T.S., Lowe D.M., Thompson R.C. (2008): Ingested microscopic plastic translocates to the circulatory system of the mussel, *Mytilus edulis* (L.) *Environ. Sci. Technol.*, 42, str. 5026–5031.
- [11] Laist D.W. (1997). Impacts of Marine Debris: Entanglement of Marine Life in Marine Debris Including a Comprehensive List of Species With Entanglement and Ingestion Records, *Marine Debris*, Springer, str. 99–139.
- [12] De Bhowmick G., Sarmah A. K., Dubey B. (2020): Microplastics in the NZ Environment: Current status and future directions, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*.

- [13] Wang Ch., Zhao J., Xing B. (2020): Environmental source, fate, and toxicity of microplastics, *J. Hazard. Mater.*
- [14] Scanes E., Wood H., Ross P. (2019): Microplastics detected in haemolymph of the Sydney rock oyster *Saccostrea glomerata*. *Mar. Pollut. Bull.* 149.
- [15] Schneider P. (1995). Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited. *Appl. Catal., A*, 129, str. 157 – 165.
- [16] Schneider P., Hudec P., Solcova O. (2008). Pore-volume and surface area in microporous–mesoporous solids. *Micropor. Mesopor. Mat.*, 115, str. 491 – 496.