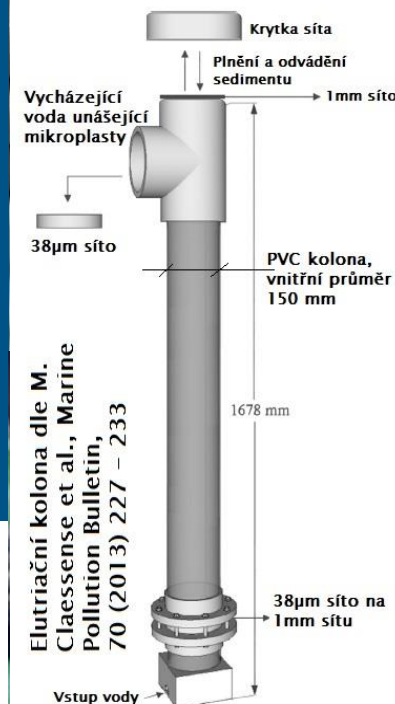




Environmental GRAVIMETRICKÉ STANOVENÍ MIKROPLASTŮ V SEDIMENTECH PO JEJICH SEPARACI V TĚŽKÝCH KAPALINÁCH

Tomáš Bouda, ALS Czech Republic, s.r.o.,
Laboratoř Česká Lípa

Right Solutions • Right Partner
www.alsglobal.cz



Problematika mikroplastů (MP), nacházejících se v životním prostředí, tj. drobných částech plastů o velikosti několika nm až jednotek mm, je v poslední době široce diskutována ve sdělovacích prostředcích. V prezentaci je uveden přehled gravimetrických metod stanovení MP v sedimentech a v podobných matricích. Frakce matrice nad 5 mm je oddělována síťováním (v nadsítné frakci mohou být přítomny i „makroplasty“, které se případně separují manuálně). MP v rozsahu $XX0 \mu\text{m} - 5 \text{ mm}$ se od anorganických částic matrice oddělují po vysušení vzorku separací v těžkých kapalinách (roztoky solí NaCl, CaCl_2 , ZnCl_2 , NaI, $\text{CaCl}_2 + \text{ZnCl}_2$, Li_2WO_4 , Na_2WO_4 apod.) v zařízeních nazývaných **MPSS** (*MP Sediment Separator*, tj. separátor MP ze sedimentů). Organické částice přirozeného původu (zbytky rostlin /celulóza/, živočichů /chitin/ apod.), oddělené v „plovoucí“ frakci spolu s MP, se rozloží (např. **WPO** = *Wet Peroxide Oxidation*). Frakce MP se po vysušení a vizuální kontrole pod mikroskopem zvaží. Může pak případně následovat identifikace jednotlivých částic MP.

Problematikou stanovení MP se zabývají především různé univerzity a státní laboratoře. Dosud **neexistuje žádná mezinárodní norma stanovení MP v životním prostředí**, a legislativa omezující obsah MP ve výrobcích je zatím v plenkách (v USA v některých státech je zakázáno používání mikroplastů v kosmetických přípravcích).

Stanovení MP ve vodách (pitné vody, povrchové, odpadní či mořské) se provádí po jejich separaci z vod (filtrací), po degradaci přírodních organických látek, počítáním částic MP pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM). Výsledek stanovení MP ve vodách se vyjadřuje jako počet částic MP v 1 L vody. Některé komerční laboratoře toto stanovení ve vodách nabízejí již rutinně (např. ALS Scandinavia).

Definice MP v sedimentech a půdách

Laboratoř NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*, USA), která publikovala jednu z prvních rutinních metod stanovení MP v sedimentech a podobných vzorcích, **definuje** „pracovně“ MP jako **částice plastů v rozsahu 0.30 – 5 mm**.

MP jsou plastové částice menší než 5,0 mm. Spodní hranice velikosti MP není definována; nicméně se běžně používá hodnota 0,30 mm, neboť se k odběru MP z vod používají sítě s velikostí ok 333 μm . Existují 2 hlavní způsoby, jimiž se MP tvoří a pak vstupují do životního prostředí: **primární a sekundární MP**.

Primární MP jsou tvořeny již vyrobenými mikroplasty, jako jsou plastové peletky, drtě a mikrokuličky, které vstupují do životního prostředí přímo v souvislosti s používáním výrobků, jež je obsahují.

Sekundární MP vznikají tak, že se větší plastové částice z plastových výrobků dostanou do životního prostředí a jsou dále podrobeny *mechanické, fotooxidační nebo biologické degradaci*. Tato degradace rozděluje větší plastové částice na postupně menší fragmenty, které se nakonec mohou stát i nedetekovatelné pouhým okem.

Při stanovení MP v sedimentech se jako spodní hranice bere obvykle rozměr 0,30 mm; někdy je snaha snížit spodní rozměr na 0,045 – 0,10 mm, to však naráží zejména na metodické problémy související se separací v těžkých kapalinách.

Důležité je zde ještě jednou zmínit to, že při stanovení MP musí být důsledně odstraněny přirozené organické látky separované s MP, jakou jsou např. zbytky rostlin a živočichů. Použitá metoda digesce nesmí rozložit přítomné částice MP.

MP lze tedy funkčně definovat jako částice plastů o velikosti 0,30 – 5 mm, které jsou odolné vůči používané metodice rozkladu přirozených organických látek a které vykazují flotaci v používané separační kapalině (roztoky anorganických solí).

Objemové hmotnosti (hustoty) běžně používaných plastů leží v rozmezí **0,01 – 1.45 g/cm³**:

- expandovaný polystyrén **EPS** 0,01 – 0,04 g/cm³
- polypropylén **PP** 0,85 – 0,94 g/cm³
- polyethylén **PE** 0,91 – 0,97 g/cm³
- akrylonitril–butadien–styren **ABS** 1,04 – 1,06 g/cm³
- polystyrén **PS** 0,05 – 1,05 g/cm³
- polyamid **PA** 1,13 – 1,16 g/cm³
- polyethylén–tereftalát **PET** 1,32 – **1,45** g/cm³
- polyvinylchlorid **PVC** 1,14 – 1,56 g/cm³
- polytetrafluorethylén **PTFE** (teflon) 2,10 – 2,30 g/cm³

Typická „hustota“ písku a dalších anorganických součástí sedimentů je **2,65 g/cm³**.

Gravimetrická separace MP ze vzorku sedimentu spočívá v tom, že se **vysušená frakce** analyzovaného vzorku sedimentu či půdy (obvykle 0.30 – 5 mm) zalije roztokem anorganické soli o vhodné hustotě. Lehčí organická frakce se shromáždí v hořené vrstvě sloupce těžké kapaliny. **MP se oddělí od kapaliny pomocí síta**, zbytky kapaliny ulpělé na MP se odstraní důkladným promytím vodou, separovaná frakce MP s organickými zbytky rostlin a živočichů se opět vysuší a zváží. Poté se **přirozené organické látky přítomné v separované frakci MP rozloží** vhodným způsobem a nerozložené, promyté zbytky MP se po vysušení zváží. Výsledkem analýzy je obsah MP v [mg/kg suš.] nebo v hmotnostních procentech.

Nejčastěji používané postupy gravimetrické separace MP ze vzorků sedimentů a půd jsou

- **Manuální metoda** separace MP v dělicí nálevce apod.
- **MPSS** zařízení, v jejichž spodní části se analyzovaný vzorek míchá se separační kapalinou (vrtule, ultrazvuk) a lehčí částice MP potom stoupají gravitačně vzhůru kuželovitou či válcovou dělicí části „separátoru“ a po dokončení separace se hořetí vrstva odpustí a separované MP se dále čistí a váží.
- **Zařízení na principu elutriace**, kdy se lehčí částice, tj. mikroplasty, oddělí od těžších částic sedimentu v elutriační koloně, ve které od spodu proudí kapalina (voda či roztok anorganické soli), která s sebou strhává přednostně lehčí částice MP, které se v hořetí části kolony zachytí na sítku. Následuje pak separace v kapalinách, kdy už se pracuje s menším objemem vzorku.

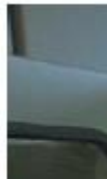
Manuální metoda NOAA separace MP z písečného sedimentu



Obr. B1: Vzorek "plážového" písku či sedimentu je navažován a poté sušen



Obr. B2: Roztok Li_2WO_4 je přidán ke vzorku nísečného sedimentu



Obr. B3: Sušení separovaných MP



Obr. B4: Recyklace roztoku

Obr. B5: Přidání roztoku WPO přírodních organ



Obr. B6: I 1202 doj

Obr. B7: Gravimetrická separace MP po WPO v roztoku 5M NaCl (6 g NaCl na 20 mL roztoku)



Obr. B8: Po "odpuštění zbytků" sedimentu jsou MP separovány na sítku 0.30 mm

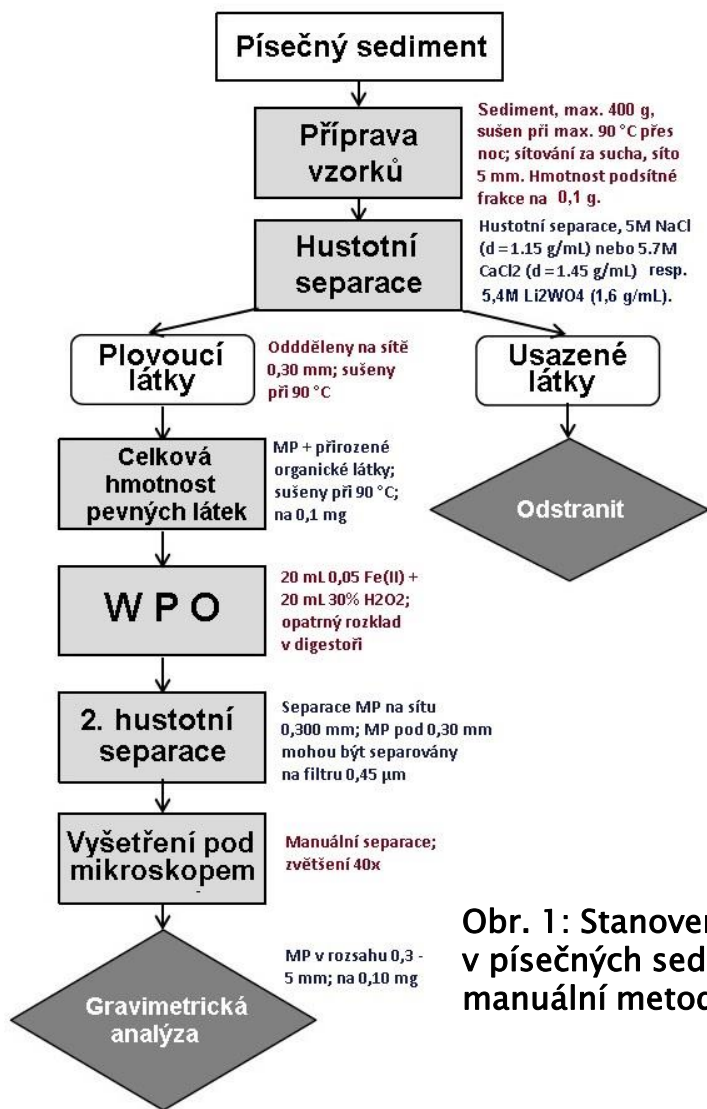


Obr. B9: Vysušené MP na sítku 0.30 mm jsou připravené ke kontrole pod mikroskopem

Obr. B10: Separace MP pod mikroskopem (zvětšení 40x; MP jsou oddělovány do vialky)

Obr. B11: Oddělené MP ve vialce





Obr. 1: Stanovení MP v písečných sedimentech manuální metodou NOAA



Obr. 2: Stanovení MP v ostatních sedimentech a v půdách manuální metodou NOAA [2]

Stanovení MP v sedimentech s použitím separátorů MPSS

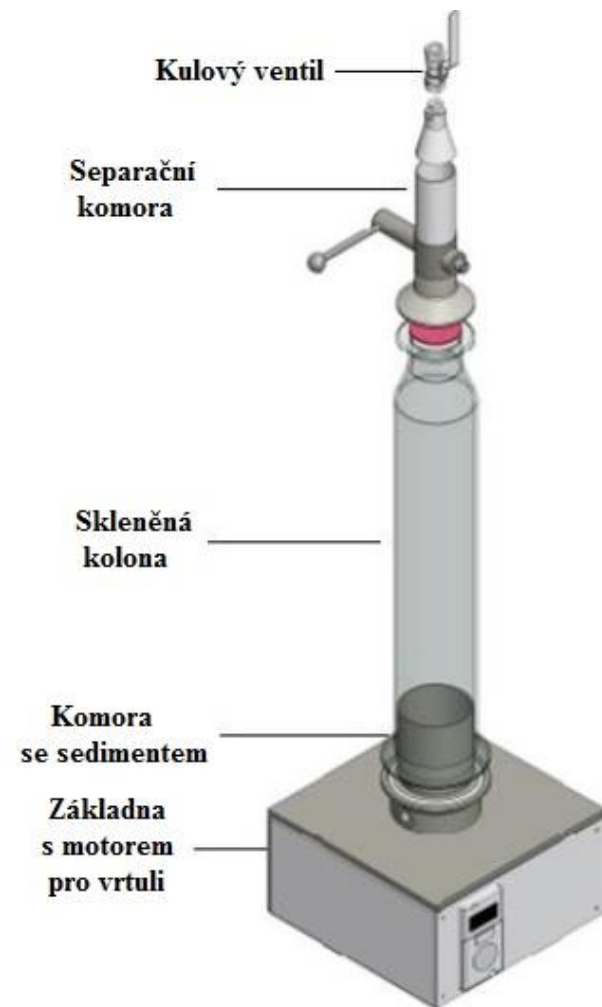


První komerční separátor MP ze sedimentů vyrobila firma **HYDRO-BIOS Apparatebau GmbH**, viz **Obr. 3**. Jeho konstrukce vychází z původní práce Imhofa a umožňuje zpracovat až 6 L sedimentu. Na druhou stranu je nutno použít k separaci až 30 L roztoku „těžké kapaliny“, který je poměrně velmi drahý. V současné době testujeme podobné zařízení menších rozměrů od českého výrobce na cca 1 L sedimentu. Problémem se zatím jeví ulpívání MP na kuželovitých stěnách separátoru. Místo wolframanu lithného budeme používat wolframan sodný, který je nepoměrně levnější. Firma HYDRO-BIOS začínala s roztokem $ZnCl_2$, který je poměrně korozivní a toxický.

MicroPlastic Sediment Separator MPSS



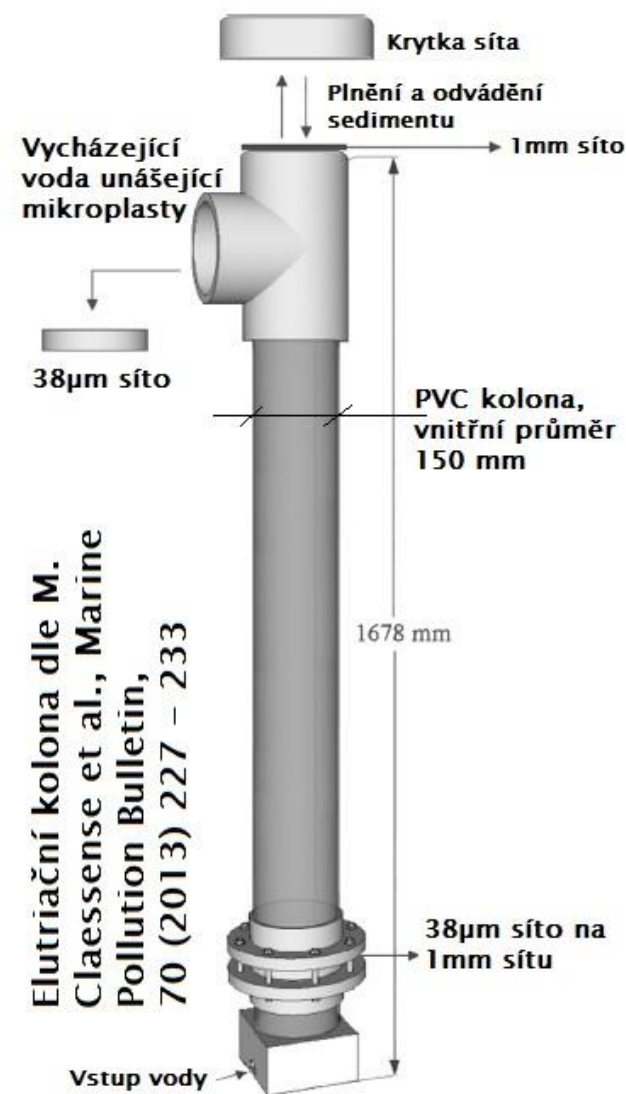
Jiný typ MPSS, tzv. BAUTA microplastic-sediment separator (BMSS) byl vyvinut Norským institutem „Norwegian Geotechnical Institute, Oslo (NGI)“, viz **Obr. 4**. Při rozsáhlém testování a validaci metodiky separace MP s pomocí BMSS byla používána směs CaCl_2 a ZnCl_2 , dosažené výtěžky MP byly poměrně vysoké.



Obr. 4: BAUTA microplastic-sediment separator BMSS [4]

Stanovení MP v sedimentech pomocí elutriace

Jako velmi perspektivní se jeví použití elutriace dle M. Claessense et al. Na zařízení znázorněném na obrázku vpravo je možno zpracovat až 500 mL sedimentu se zrnitostí pod 1 mm, na počátku se používá jen voda, při průtoku 300 L/hod je doba separace elutriací 15 min. Separovaná lehká fáze s MP se pak dělí v 3,3M NaI o hustotě 1.6 g/mL gravitačně v centrifugačních zkumavkách (celkem 3x, filtrace MP na filtru 5 μm). Použitím elutriace se značně zlevnila a zrychlila metoda separace MP. Metoda dosahuje výrazně vyšších výtěžků než metoda MPSS, např. výtěžky PVC byly 100 %.



Pro rutinní používání jakéhokoliv zařízení MPSS je třeba metodiku separace MP řádně zvalidovat a optimalizovat.

Jde zejména o tyto kroky:

- Výběr vhodného separačního roztoku (v případě levného ZnCl_2 či směsi ZnCl_2 a CaCl_2 jsou problémy s vylučování zinečnatých sraženin; wolframany jsou poměrně drahé).
- **Volba optimální metody rozkladu přirozených organických látek po separaci „plovoucí frakce“.**
- **Optimalizace procesu separace MP (otáčky, případně použití ultrazvuku, tvar separační části MPSS, doba separace).**
- **Zvážit použití **elutriace**, která v případě velkoobjemových vzorků může ušetřit drahou separační kapalinu, která se používá jen pro elutriací oddělenou frakci MP.**

Největším úskalím pro zavedení metodiky stanovení MP v sedimentech je **absence legislativy** a **neexistence všeobecně přijímaných mezinárodních norem**. Nejedná se jen o definici rozměrů MP, ale i o vyjadřování výsledků stanovení. V případě sedimentů jde obvykle o hmotnost MP vtaženou na hmotnost sušiny vzorku, ale časté jsou i výsledky vztažené na 1 m² vzorkované plochy nebo na objemovou jednotku odebraného sedimentu (L, m³). I proto jsou výsledky různých „studií“ obtížně porovnatelné.

Zatím je stanovení MP **doménou různých univerzitních pracovišť**. To se týká i identifikace jednotlivých druhů MP. Pro zavedení metodiky stanovení MP v privátní laboratoři je rozhodující zejména přijetí příslušné legislativy. Zatím se jedná však spíše o legislativu omezující používání MP např. v kosmetice apod. a používání plastů obecně. Pak pro zavedení metodiky stanovení MP přicházejí do úvahy už jenom projekty některých států zahrnující i problematiku distribuce MP v životním prostředí.

DĚKUJI ZA POZORNOST



Ing. Tomáš Bouda, CSc.
ALS Czech Republic s.r.o.,
Na Harfě 336/9, 190 00 Praha 9
+420 602 144 727
Tomas.Bouda@ALSglobal.com
Laboratoř Česká Lípa, Bendlova
1987/7, 470 01 Česká Lípa

Indické koupání v plastu!!!!



Indické koupání v plastu!!!!



Indické koupání v plastu!!!!



Indické koupání v plastu!!!!

