

Posudek dizertační práce Ing. Lenky Bendakovské

Ing. Lenka Bendakovská ve své dizertační práci „Kontrastní látky na bázi gadolinia ve vodním prostředí a možnosti jejich odstranění“ prezentuje výsledky výzkumů zabývajících se nejdříve stanovením REE v různých typech vod a ve druhé části odstraněním Gd z vod bioakumulací a biosorpce. Výsledky jsou součástí 2 publikací v impaktovaném časopise (Chemical Papers), přičemž u obou je první autorkou.

V teoretické části dizertační práce se autorka zaměřila na výskyt REE v životním prostředí s důrazem na Gd kvůli jeho využití jako kontrastní látky v medicíně. Popisuje zde i tyto kontrastní látky a způsoby jejich stanovení s využitím jak prekoncentračních tak i separačních technik ve vzorcích vod i biologických vzorcích. Tato část podrobně provedené rešerše obsahuje odkazy na celou řadu publikací a autorka z nich vybírá zejména návratnosti, meze detekce (LOD) a hodnoty RSD. Pro účely prezentace takového množství čísel by byla přehlednější forma tabulky. Poté autorka pokračuje kapitolou věnující se odstraňování kovů z odpadních vod biosorpce a bioakumulace. Oba principy detailně popisuje a uvádí i příklady jejich praktického využití. Tato část je napsána pečlivě a rešerše je velmi podrobná. Přesto se autorka nevyvarovala nepřesným výrazům (plazmový hořák vs. plazmová hlavice), a zejména typografickým prohřeškům (číslo končí na jednom řádku a k němu příslušející jednotka je na následujícím řádku,...). Na str. 31 autorka píše: „Koncentrace Dotaremu (1,1 ug/l)... byla mezi limitou detekce (0,1 ug/l) a limitou stanovitelnosti (0,14 ug/l).“ – tato věta mi nedává smysl. Jednak 1,1 není v rozmezí 0,1 – 0,14 a navíc z definice LOD a LOQ vyplývá, že LOQ je přibližně trojnásobek LOD.

V experimentální části se autorka věnuje popisu použitých přístrojů (ICP-MS, ICP-OES, mikrovlnné zařízení) chemikálií a postupů přípravy vzorků. V této části jsou uvedeny 2 nepravdivé informace. Na straně 52 autorka píše, že zmlžovač MicroMist má spotřebu vzorku 0,4 μ l/min. Vzhledem k tomu, že standardně je jejich spotřeba v rozmezí 0,05 – 0,6 ml/min, předpokládám, že správná informace měla být 0,4 ml/min. Na straně 53 autorka píše, že je možné „...provést 30000 akvizic a získat 100 plných hmotnostních spekter za sekundu.“ Předpokládám, že 1 akvizice odpovídá jednomu plnému spektru, takže jedna z uvedených informací je špatná. Vzhledem k tomu, že v jiných částech práce píšete o 30000 plných spektrech, předpokládám, že „100 plných spekter za sekundu“ je špatně.

Ve třetí kapitole autorka popisuje pracovní podmínky ICP-MS a ICP-OES analýz a validace těchto metod. U této kapitoly mám pouze menší připomínku k informacím v Tabulce 6. Předpokládám, že hodnoty napětí iontové optiky uvedené v této tabulce se mění s každým procesem ladění. Proto by bylo lepší uvést buď rozmezí hodnot, ve kterém se tyto parametry pohybovaly nebo tyto parametry neuvádět, protože pro každý ICP-TOFMS přístroj budou jiné. Na straně autorka píše o rozlišení 1500, respektive 1650 countů. Předpokládám, že autorka má na mysli rozlišení hmotnostní a v tom případě se jedná o bezrozměrné číslo.

Čtvrtá kapitola Výsledky a diskuze je věnována výsledkům stanovení REE v nemocničních a říčních vodách a bioakumulaci a biosorpce Gd. Výsledky ze stanovení REE ve vzorcích vod ukazují na Gd anomálii (vzorky z čističek odpadních vod a odpadní vody z nemocnice), která je patrná z normalizovaného REE grafu. Tato normalizace je provedena na australskou břidlici (PAAS). Zajímalo by mě, proč je tato normalizace provedena na PAAS a ne na evropskou břidlici (EUS). Standardně jsou normalizované REE grafy prezentovány s osou y v logaritmické škále. Toto řešení by prospělo i grafu na Obrázku 3 k lepší přehlednosti. Analýzou vody a sedimentu z Matičního jezera zjistila vyšší Gd anomálii u vody než u sedimentu, což ukazuje na skutečnost, že Gd je přítomno více v rozpuštěné než adsorbované formě.

Autorka zároveň ještě navrhuje možná zlepšení experimentální metodologie. Kromě uváděných bych navrhl korekci intenzit vnitřního standardu ^{115}In na obsah Sn (viz jeden z dotazů).

Druhá část kapitoly Výsledky a diskuze se věnuje bioakumulaci Gd řasami *Chlorella kessleri* a biosorpci na sušené řase *Chlorella kessleri*, aktivním uhlím, huminových kyselinách a říčním sedimentu. Je zde prezentována i pilotní fáze bioakumulačního pokusu, která měla za úkol zjistit, zda ICP-OES bude dostačující pro tento typ experimentů. V této fázi bylo pracováno pouze s Gd ve formě $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$, zatímco následné bioakumulační a biosorpční experimenty byly prováděny i s kontrastními látkami na bázi Gd (DOTAREM a MultiHance). V případě bioakumulace byl sledován kromě obsahu Gd v biomase, a následným přepočtem biokoncentrační faktor, i přírůstek biomasy. Biosorpce byla vyhodnocována na základě adsorbovaného procentuálního množství Gd sloučeniny. Porovnáním 4 sorbentů bylo zjištěno, že adsorpce Gd sloučenin aktivním uhlím jsou nejlepší. Biosorpce a bioakumulace jsou v této práci vyjádřeny různým způsobem. Je tedy těžké z těchto dat provést srovnání účinností obou dvou procesů, což by mohl být další ze závěrů této práce.

V závěru autorka shrnuje dosažené výsledky od optimalizace a validace metod až po popis gadoliniové anomálie ve vzorcích vod a ve vzorku sedimentu a popisu výsledků bioakumulace a biosorpce Gd sloučenin. Kapitola 4.2 má v názvu termín bioakumulace, ale autorka v závěru mluví o této části výsledku jako o biosorpci.

V seznamu autorčiných publikací je špatně uvedena citace na její poslední publikaci v Chemical Papers z roku 2019.

Ing. Bendakovská se zaměřila ve své dizertační práci na problematiku Gd v životním prostředí. Kromě samotného stanovení Gd ve vzorcích vod a sedimentů, na kterých ukazuje tzv. Gd anomálii způsobenou používáním Gd sloučenin jako kontrastních látek v medicíně, zkoumá i odstranění těchto sloučenin z životního prostředí. Z výsledků vyplývá, že aktivní uhlí by mohlo být účinně využito pro odstranění sloučenin Gd z nemocničních vod, což v konečném důsledku pomůže se snížením zátěže v životním prostředí. Ing. Bendakovská je autorkou nejen 2 publikací, jejichž výsledky jsou prezentovány v této dizertační práci ale i dalších 4, z nichž 3 jsou v impaktovaných časopisech. Svě výsledky prezentovala formou přednášek i plakátových sdělení na národních i mezinárodních konferencích a seminářích.

Práce splňuje požadavky kladené na doktorskou dizertační práci a doporučuji udělení akademického titulu Ph.D.

Dotazy:

1. Pro normalizovaný REE graf používáte normalizaci na PAAS, nebylo by lepší pro naše podmínky použít spíš normalizaci na EUS? Jak moc by se pak výsledky lišily?
2. Proč LOD počítáte z $3 \cdot \text{SD}$ v okolí píku a ne, jak se standardně počítá z $3 \cdot \text{SD}$ blanku?
3. Jako vnitřní standard jste použila In o $c = 0,5$ ppb ($\mu\text{g/l}$). Oba jeho izotopy jsou ale rušeny interferencí (Cd a Sn). Jak jste zamezila tomu, aby Sn nebo Cd nezvyšovaly signál ^{115}In ? Odhadněte, prosím, jaká koncentrace Sn ve vzorku (aspoň řádově) způsobí zvýšení signálu ^{115}In o 100 %.

4. REE jsou geopoliticky a ekonomicky důležité prvky. Dalo by se odstranění Gd sloučenin z odpadních nemocničních vod využít pro přípravu Gd?

5. Který ze zkoumaných postupů odstranění Gd z vod byste použila v praxi a proč?

V Brně dne 19.8 2019

Mgr. Tomáš Vaculovič, Ph.D.

