Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

OPONENTSKÝ POSUDEK NA DOKTORSKOU DISERTAČNÍ PRÁCI

Autor: Ing. Jan Pérko

Téma práce: *Kombinované metody degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na rozklad halogenovaných fenolických sloučenin*

Předložená disertační práce je zacílena na řešení problematiky degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na rozklad halogenovaných fenolických sloučenin. Jedná se o téma aktuální a je v souladu s potřebami současné společnosti.

Disertační práce je zpracována na 120 stranách včetně příloh. Vlastní text práce je členěn dle zvyklostí na kapitoly: teoretická část, experimentální část, výsledky a diskuze a závěr. Cíle disertační práce jsou zahrnuty do kapitoly 1.7 Shrnutí teoretické části. Po formální stránce je text práce kvalitní, obsahuje jen minimální množství překlepů a nepřesností. Práce obsahuje původní výsledky, z části již přijaté odbornou veřejností. Ing. Jan Pérko je autorem nebo spoluautorem 1 článku v periodiku s IF, 1 článku evidovaného v databázi Scopus a dále 3 konferenčních příspěvků. Disertační práci bych celkově charakterizovala jako zdařilou.

Práce je představena stručným úvodem, ve kterém je nastíněn směr výzkumu a jeho význam pro současnou společnost. Kapitola 1.1 a 1.2 je věnována charakteristice halogenovaných organických sloučenin a jejich biosyntéze. Následuje kapitola 1.3 soustřeďující se na průmyslově vyráběné halogenované organické sloučeniny a jejich kvantifikaci pomocí parametru AOX. Kapitola 1.4 podává informace o chlorovaných fenolech, které jsou předmětem disertační práce. V kapitole 1.5 jsou popsány způsoby odstraňování chlorovaných aromatických látek pomocí kovových slitin či kovů a získané informace jsou přehledně sumarizovány v tab. 1. Poslední kapitola literární studie je věnována elektro-Fentonově oxidaci. Teoretická část disertační práce je ukončena shrnutím získaných informací (kapitola 1.7). Z kvantity uvedených citací (cca 118 položek) se dá předpokládat její podrobnost a dostatečná obsahovost. Použité práce jsou relevantní vůči tématu. Obsah kapitoly tak pokládám za postačující k objasnění současného celosvětového stavu řešené problematiky. Nicméně cíle práce formulované v rámci kapitoly 1.7, spíše připomínají abstrakt nebo závěr.

Experimentální část, kapitola 2, popisuje stěžejní laboratorní postupy využívané v rámci doktorské práce. Jsou zde shrnuty informace o použitých chemikáliích a metodikách. Nicméně členění na kap. 2.1 Obecné metody a následné dělení do podkapitol postrádá logiku.

V kapitole 3 (Výsledy a diskuze) se autor pokusil shrnout obsáhlý soubor výsledků, které při své práci získal. Všechny uvedené výsledky jsou řádně okomentovány, případně srovnány s dostupnými vědeckými pracemi, jsou podány přehledně a s logickou návazností. Práce je čtivá a nemám tak k této kapitole zásadní připomínky. Pouze při čtení v kap. 3.2 je pro čtenáře trochu náročnější se zorientovat v prezentovaných datech.

Závěr je poměrně obecný s konstatováním viz str. 91 odst. 3 „Experimentální část této disertační práce tedy prokázala, že použité způsoby degradace chlorovaných fenolů vedly k jejich odstranění z vodných roztoků s širokou škálou výsledků." V závěru tak nejsou alespoň naznačeny optimální podmínky, za kterých bylo dosaženo nejvyšší účinnosti při degradaci A1 resp. C1 při zachování přijatelných ekonomických a provozních požadavků pro praxi.

V disertační práci jsem nalezla několik nepřesností např.:

- str. 13 odst. 1 „Tyto látky se také řadí mezi perzistentní organické polutanty, tedy látky, které se hromadí v životním prostředí, jsou vysoce odolné vůči rozkladu a mohou způsobovat rakovinu či se chovat jako hormony v lidském těle a měnit tak strukturu DNA." – nepřesnost;

- str. 13 odst. 1 „...dále to jsou různé druhy insekticidů, pesticidů..." nebo str. 22 kap. 1.4 odst. 2 „Mezi biocidní látky (herbicidy, pesticidy, insekticidy a jiné) na bázi..." – nepřesnost / insekticidy a herbicidy jsou podskupinou pesticidů;
- str. 18 odst. 2 „Naproti tomu role jednoduchých halomethanů se zdá být taková, že slouží k recyklaci halogenů, potažmo halogenidů (dvouprvkové sloučeniny halogenů s elektropozitivnějšími prvky nebo soli halogenvodíků) mezi oceány, atmosférou a zemí." – co je tím přesně myšleno?;
- str. 22 – 23 Obrázek 10 – Příklad vyráběných chlorovaných fenolů používaných jako biologicky účinné látky. – špatně umístěný popis obrázku;
- str. 23 odst. 3 „Byla studována biodegradace CF a jejich derivátů v různých druzích bakterií, některé z nich vykazují schopnost zpracovat tyto látky." – nepřesná formulace;
- str. 27 odst. 2 „Zajímavou studii provedli v Americe Wilson a spol.,[34] ti zkoumali vystavení devíti předškolních dětí ve věku 2-5 let organickým polutantům ...." – tato informace, byť zajímavá, tematicky nezapadá do kap. 1.4.1 Techniky chemické degradace vyvíjené pro rozklad biocidních halogenovaných fenolů;
- str. 32 odst. 1 „Aktivita peroxidázy v případě dichorophenu..." – nepřesnost;
- str. 40 kap. 1.6 odst. 1 „Jak bylo zmíněno v kapitolách 1.4.2 a 1.4.4, k vyvíjení hydroxylových radikálů, které jsou velmi silnými oxidačními činidly, lze je generovat mnoha způsoby..." – nepřesnost;
- str. 45 kap. 2.1.5 „...peristaltickou pumpou, avšak trpěly sorpcí **C1** na svém povrchu." – formulace;
- str. 49 kap. 3.1.2 – zaokrouhlování při přepočtu na mmoly: 0,07 g / 2,5 mmol hliníku – skutečně 2,59 mmol?;
- str. 50-63 tab. 3-12, str. 66 tab. 14, str. 68-72 tab. 15-18 Mmol – lépe mmol;
- kap. 3.2 nová zkratka pro triclosan uváděná v obrázcích, která není v seznamu zkratek a není vyspecifikována v popiscích jednotlivých obrázků – např. str. 74 obr. 20 – popis osy y Sorpce TCS [%] – lépe Sorpce C1 [%];
- str. 81 kap. 3.2.3 „Z dat je patrné, že sorpce **C1** je při použití elektrolytu $NaHCO_3$ je výrazně vyšší ve srovnání s..." – nepřesnost;
- str. 84 obr. 29b – neúplný popis osy x;
- str. 89 – zkratka TCS – lépe C1 tak jak je uváděno v celé disertační práci.

Dotazy:

1. Po ukončení degradačního procesu byly detekovány relativně vysoké koncentrace rozpuštěného hliníku ve vodné fázi. Představují tyto koncentrace problém pro další čistírenské procesy v praxi? Pokud ano, jaké navrhujete řešení?
2. Elektro-oxidační proces byl použit pro odstraňování triclosanu (C1), bylo by možné a efektivní použít tyto procesy při odstraňování chlorophenu (A1)?
3. Čím si vysvětlujete, že sorpce C1 byla vyšší při použití vyššího průtoku elektrolytickou celou?

Předložená práce Ing. Jana Pérka řeší téma velice aktuální, nesrovnalosti, které se v práci vyskytují, nepovažuji za významné a nikterak nesnižují její kvalitu. Prezentované výsledky jsou původní, nové a mají přínos nejen pro výzkum, ale i praxi. Předložená disertační práce Ing. Jana Pérka odpovídá současným nárokům kladeným na disertační práci. Na základě výsledků svého hodnocení doporučuji předloženou práci k obhajobě.

Ve Zlíně 19. 8. 2020

[redacted]

doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Fakulta technologická
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Posudek disertační práce: Kombinované metody degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na rozklad halogenovaných fenolických sloučenin.

Autor: Ing. Jan Pérko, Univerzita Pardubice

Oponent: Ing. Jan Vyňuchal, Ph.D, Synthesia, a.s. Pardubice

Oponent měl pro vytvoření posudku k dispozici disertační práci s názvem „Kombinované metody degradace halogenovaných polutantů se zaměřením na rozklad halogenovaných fenolických sloučenin".

V úvodu teoretické části diskutované práce autor věnuje pozornost organickým halogenovaným látkám, které se vyskytují v životním prostředí. Popisuje halogenované organické látky, které jsou součástí některých živých organismů, následně zmiňuje i ty, které se mohou a často i vyskytují v životním prostředí působením lidské činnosti. Vzhledem ke skutečnosti, že se jedná o perzistentní látky, které jsou legislativně sledovány, autor také zaměřil pozornost na popis souhrnného parametru, který tyto látky kvantifikuje – AOX.

Hlavní část je věnována vybraných chlorovaným fenolickým látkám, které našly široké uplatnění jako antibakteriální přípravky. Konkrétně se jedná o látky chlorofen (ve vlastní práci označována A1, chlorophene), dichlorofen (označení B1, dichlorophene) a triclosan (označení C1). Autor v práci popisuje již publikované postupy degradace (např. fotokatalýzu, elektrochemické postupy, elektro-Fentonovu oxidaci, enzymatické procesy) těchto sloučenin. Vzhledem k následným experimentům jsou v teoretické části práce podrobněji diskutovány již publikované postupy založené na použití kovových slitin a degradaci pomocí elektro-Fentonovy oxidace.

V teoretické části bych uvítal více informací o klíčových látkách A1, B1 a C1 z pohledu jejich legislativy, toxikologie a případně i výroby. S ohledem na dostupné chemické databáze, informace z internetových stránek a například i veřejně dostupné informace ze stránek Evropské chemické agentury (ECHA) by uvedené nemělo činit problém.

V experimentální části a následné diskusi jsou uvedeny experimenty a jejich výsledky pro reduktivní dehalogenaci založenou na použití kovových slitin pro látku A1 a C1. Autor postupně optimalizoval podmínky a dosažené výsledky kriticky diskutoval. V další části práce jsou výsledky a diskuse k elektro-oxidaci látky C1.

Experimentální část a především otázky oponenta jsou podrobněji uvedeny níže v textu.

Otázky oponenta:

1) V experimentální části na str. 43 je uvedeno, že pro stanovení parametru AOX byl použit postup dle ČSN EN ISO 9562. Vzhledem k následným otázkám bych uvítal podrobnější popis metody se zaměřením na použitý přístroj, předúpravu vzorků a jejich stabilizaci kyselinou, popis standardu použitého pro kalibraci přístroje před samotným měřením AOX a zda byl před samotným stanovením AOX ověřen u měřených vzorků obsah chloridů, jak je uvedeno v normovaném postupu.

2) Reduktivní dechlorace byla experimentálně ověřena pouze pro látku A1 a C1, proč nebyla testována látka B1 podrobně zmiňovaná v teoretické části? Naopak elektro-oxidační postup je uveden pouze pro látku C1. Proč nebyly také testovány látky A1 a B1 popisované v teoretické části? Z úvodní části práce čtenář nabyde dojem, že v experimentální části budou diskutovány všechny tři popisované sloučeniny.
3) Na str. 50 autor popisuje procentuální zastoupení jednotlivých produktů dehalogenace látky A1 účinkem slitiny Al/Ni. V práci však není možné dohledat záznam GC-MS k prezentovaným výsledkům. Vzhledem k odkazu na tyto výsledky bych v práci uvítal ukázku chromatografického záznamu a interpretaci MS spekter. Jakým způsobem autor jednoznačně potvrdil strukturu látek A1a a A1b uváděných v práci? Byly tyto látky izolovány a příp. charakterizovány?
4) Při zpracování vzorků pro GC/MS analýzu byly produkty degradace extrahovány pomocí CH_2Cl_2. Byla výtěžnost extrakce ověřena? Jaké množství degradačních produktů odcházelo při první a druhé extrakci? Jaké množství degradačních produktů „nepřešlo" do organické fáze?
5) Na základě schématu č. 6 na str. 50 je možné usuzovat, že veškerý nikl zůstane v reakčním prostředí v podobně kovového Ni(0). Bylo uvedené nějakým experimentem potvrzeno/doloženo? Byly po odfiltrování tuhého podílu z reakční směsi analyzovány filtráty na obsah celkového niklu? Pokud by odcházel Ni v podobě velmi jemné suspenze, případně v podobě rozpuštěného iontu/komplexu do filtrátů, nebylo by vzhledem k vlastnostem tohoto kovu možné uvažovat o čistící operaci. Na jedné straně by došlo k prokazatelnému odstranění problematických chlorovaných látek (snížení parametru AOX), na druhé straně by došlo k nárůstu koncentrace těžkého kovu ve filtrátech. V celé práci je věnovaná pozornost především stanovení hliníku. Stanovení niklu, jako problematického kovu v odpadních vodách, se pozornost nevěnuje.
6) V tabulce č. 5 na str. 55 jsou uvedeny hodnoty AOX pro vzorky odebírané v časových intervalech a hodnota je porovnána s teorií. Z uvedených hodnot je patrný očekávaný postupně klesající trend koncentrace AOX s rostoucím časem reakce. Hodnoty jsou však od teorie odlišné. Čím je uvedené způsobeno?
7) Experimenty vedoucí k degradaci C1 účinkem kovové slitiny byly prováděny analogicky s degradačními experimenty pro látku A1. Z uvedeného důvodu bych chtěl požádat o zodpovězení otázek zaměřených na důvody nepřesnosti stanovení AOX. Jakým způsobem byly potvrzeny produkty degradace? Byla testována koncentrace Ni ve filtrátech?
8) Látka C1 by za určitých podmínek mohla tvořit problematické dioxiny. Byla tato problematika prověřena? Problematiku možného vzniku dioxinů bych očekával především u oxidačních procesů.
9) Jsou známy produkty degradace C1 při použití elektro-oxidačního postupu? Z jakého důvodu nebyla použita již vyvinutá metoda GC-MS pro sledování poklesu koncentrace C1 i při tomto procesu? GC-MS byla použita ve všech ostatních experimentech.

10) V práci jsou postrádány podrobnější informace o použité LC metodě pro sledování úbytku koncentrace látky C1 při elektro-oxidačního postupu? Je možné diskutovat některý z chromatografických záznamu? V práci není žádný ze záznamů uveden. Co vedlo autora k volbě detekční vlnové délky 214 a 220 nm?
11) Jaké byly podmínky při iontové chromatografii (IC)? Z textu nerozumím poznámce ohledem dusičnanů – str. 87.
12) Z jakého důvodu byl do samotné práce vložen nejednoznačný záznam separace z IC?

Předkládaná práce je sepsána přehledně. Výsledky jsou graficky zpracovány. Z textu je však patrné, že autor při sepisování práce věnoval především pozornost první části (teoretická část, dehalogenace s použitím kovových slitin). V závěru práce a experimentech založených na elektro-oxidačním postupu je patrná menší důslednost. V určitých částech práce používá autor trpný rod, jiné části práce jsou psány ve třetí osobě množného čísla. Uvedené naznačuje, že práce byla, resp. mohla být skládána z několika samostatných dílčích textů. Některé obraty použité autorem při komentovaní dosažených výsledků nejsou běžně používány ve vědeckých textech, např. str. 55 – „těžko říct", str. 87 –„jak bylo řečeno".

Výsledky práce byly publikovány v impaktovaném časopise, což vypovídá o kvalitě výsledků. Pozitivně bych ocenil také důraz na optimalizaci procesu. Z provedených experimentů je patrný určitý technologický prvek při samotném řešení. Co však považuji za méně dostatečné, je rozsah samotné práce s ohledem na skutečnost, že se jedná o disertační práci.

I přes uvedené výhrady doporučuji práci k obhajobě.

Ing. Jan Vyňuchal, Ph.D.
Vedoucí výzkumu SBU Pigmenty a Barviva
Synthesia, a.s.