

Posudek oponenta diplomové práce

Příjmení a jméno studenta: Taťána Kožíková
Studijní program: N0711A130011 Biomateriály a kosmetika
Studijní obor: Biomateriály a kosmetika
Zaměření
(pokud se obor dále dělí):
Ústav: Ústav technologie tuků, tenzidů a kosmetiky
Vedoucí diplomové práce: Ing. Ondřej Rudolf, Ph.D.
Oponent diplomové práce: Ing. Roman Kimmel, Ph.D.
Akademický rok: 2020/2021

Název diplomové práce:

Chování chemických filtrů UV záření.

Hodnocení diplomové práce s využitím klasifikační stupnice ECTS:

Kritérium hodnocení	Hodnocení dle ECTS
1. Splnění zadání diplomové práce	B – velmi dobře
2. Formální úroveň práce, včetně jazykového zpracování	C – dobře
3. Množství, aktuálnost a relevance použitých literárních zdrojů	A - výborně
4. Popis experimentů a metod řešení	C – dobře
5. Kvalita zpracování výsledků	C – dobře
6. Interpretace získaných výsledků a jejich diskuze	C – dobře
7. Formulace závěrů práce	C – dobře

Předloženou práci **doporučuji** k obhajobě a navrhuji hodnocení

C – dobře

Komentáře k diplomové práci:

Diplomová práce Taťány Kožíkové si kladla za cíl s využitím různých analytických metod charakterizovat vybrané UV filtry před a po jejich ozáření xenonovou lampou simulující sluneční záření.

V rešeršní části, kde jsou na 28 stranách zapracovány informace z 55 odborných literárních zdrojů, studentka, po seznámení čtenáře s charakteristikou UV záření a se strategií ochrany před ním, popisuje hlavní zástupce 9 skupin strukturně odlišných derivátů běžně používaných jako UV filtry v kosmetických přípravcích. Pomyslné těžiště teoretické části práce, což je z hlediska jejího zadání logické, činí dva hlavní celky věnované strukturálním změnám UV filtrů po expozici slunečnímu svitu, či jeho imitaci, a možností jejich analytického stanovení, případně jejich identifikace.

Po velmi stručném vymezení cílů DP, z nichž pouze ty, co jsou součástí rešeršní části, jsou definovány souvislým textem, následuje část experimentální, kde autorka nejprve představuje UV/VIS spektra roztoků 11 vybraných UV filtrů v ethanolu v různých koncentracích a hodnoty naměřených vlnových délek při maximální absorpci srovnává s údaji uvedenými v literatuře, anebo naměřenými „panem Rudolfem“. Ve všech sledovaných případech byla pozorována pouze nepatrná odchylka od publikovaných výsledků, a to i v případech, kdy byly vzájemně konfrontovány roztoky identických látek v jiných rozpouštědlech.

V prostřední, co do počtu stran nejvíce obsáhlé části celého díla, studentka prezentuje své úsilí vynaložené při měření 10 roztoků odlišných UV filtrů na plynovém chromatografu, která byla uskutečněna za rozdílných podmínek lišících se převážně teplotou nástřiku vzorku a teplotním gradientem. Dále pak byla, jak u čistého Octinoxatu (EHMC), tak i u jeho směsí s Octocrylenem (OCR) nebo s Octisalatem (ES) ve dvou různých poměrech, studována rychlost izomerizace EHMC v závislosti na době ozařování svazkem paprsků s vlnovými délkami v rozpětí 300–800 nm.

Na závěr je už jen dosti stručně rozebrán pokus o separaci směsi 3 UV filtrů (EHMC, OCR a BMDM) s pomocí HPLC. V tomto spojení byla v podstatě vyzkoušena pouze jedna chromatografická kolona a dvě mobilní fáze (MeCN; MeCN/H₂O, 9/1), což v obou případech vedlo k nedokonalému dělení.

Celkově na mne celá experimentální část působí asi tak, že je vidět kus, věřím, že poctivě, udělané práce, avšak je doslova rozdělena na tři vzájemně nepropojené celky, ve kterých jsou pouze konstatovány hodnoty vlnových délek při maximální absorpci, retenčních časů a relativní zastoupení jednotlivých látek nějakým způsobem zajímavých směsí. Abych se přiznal, uniká mi smysl, či podstata věci, za jakým účelem byla tato jednotlivá měření prováděna. Tím mám například na mysli, že byla měřena UV/VIS spektra 11 UV filtrů v komerčně dodávané kvalitě a dále s těmito hodnotami nebylo nic sledováno, zohledňováno, srovnáváno ani jakkoli diskutováno. Proč byla tato v literatuře známá UV/VIS spektra měřena? Proč nebylo, pro srovnání s čistým EHMC, alespoň „zkusmo“ změřeno jediné UV/VIS spektrum dále více studovaných směsí (EHMC/OCR; EHMC/ES)? Současně čtenář, si myslím, že nikde z textu nemůže vypožorovat, proč k hlubšímu zkoumání

degradace rozmanitých typů UV filtrů byli vybráni právě EHMC, případně jeho směsi s OCR nebo ES. Tyto tři UV filtry ve spojení s informacemi obsaženými v rešeršní části vyvolávají také spoustu nezodpovězených otázek. Například, z jakého důvodu je ES často používán jako UV filtr v opalovacích krémech (str. 21), když je považován pouze za slabý UVB filtr? Z jakého důvodu je EHMC nejčastěji používaným UV filtrem v kosmetice (str. 20), když se poměrně záhy při ozáření světlem s vlnovými délkami většími jak 300 nm mění na odpovídající Z-izomer (str. 28), který má i v relativně nízkých koncentracích genotoxické účinky a proto je jeho přítomnost v konečných přípravcích nežádoucí (str. 29)?

Celkově bych diplomovou práci zhodnotil jako dílo, které dle mého názoru pouze částečně naplnilo zadání, a to z toho důvodu, že se studentka měla, mimo jiné, věnovat vývoji instrumentálních analytických metod vhodných k detekci UV filtrů samotných nebo v různých směsích. Ovšem v DP není o této oblasti vývoje žádných zmínek, pouze je možné nalézt, že pro měření analytu na GC byly použity dvě metody a na HPLC byla zkoušena jedna kolona v kombinaci s dvěma mobilními fázemi a to ještě s nepříliš pozitivním výsledkem. Ovšem nikde není napsané, jaké skutečnosti k těmto zvoleným parametrům vedly. Obecně mi v práci chybí jakákoliv diskuse nad danou problematikou. Dílo tohoto formátu by mělo převážně obsahovat statě rozebírající příčiny úspěchů, nebo nezdaru a nemělo by ve čtenáři budit představu, že jeho obsahem je pouhý popis provedených experimentů a jejich výsledků.

Je taktéž možné nalézt více či méně hrubých chyb. Například na str. 27 je špatně popsán Obrázek 5 (správně se jedná o konverzi *E*-izomeru na *Z*-izomer), nebo při naznačené přeměně *E*-EHMC na Obrázku 7 (str. 29) nedošlo pouze k inverzi na druhý geometrický izomer, ale i k migraci ethylové skupiny. Dále pak napříč celým textem je bez opodstatnění převážně používáno anglické názvosloví organických sloučenin (např. na str. 23 – disodium phenyl dibenzimidazole tetrasulfonate), které mnohdy není úplně či zcela správné. K českým výrazům, jež mají jistým způsobem vztah s chemií, mám také několik výhrad. Při pojmenovávání radikálů se používá převážně koncovka „-idový“ (př. peroxidový, oxidový, ...). Žádný atom vodíku, a to vázaný v nějaké sloučenině ani volný, se neoznačuje jako aktivní nebo neaktivní (např. na str. 37 „..., které ve své molekule obsahují funkční skupiny s aktivním vodíkem“; nebo „..., jelikož reagují s volným aktivním vodíkem a s volným aktivním vodíkem kyselých hydroxylových skupin“). Mimo jiné mi není zcela jasné spojení „benzylidenemalonátová funkční skupina“ (str. 33) nebo kyselá hydroxylová skupina (str. 37). Na závěr si neodpustím upozornit na to, že žádná reakce, jev, děj či nějaké měření se **neřídí** žádným zákonem (str. 37 „Kvantitativní analýza u UV/VIS spektrofotometrii se řídí Lambert-Beerovým zákonem, který určuje míru absorpce záření studovaným vzorkem), nýbrž jednotlivé zákonitosti byly vyvozeny ze systematického pozorování jistých dějů v dané oblasti! Zákony se řídí pouze pořádaní občané! Pak také do seznamu použitých zkratk v žádném případě nepatří vzorce a příslušné názvy chemických sloučenin (ClO – oxid chlornatý neexistuje!, HOCl, TiO₂, ZnO), jejich iontů (HCO₃⁻, NO₃⁻, ClO⁻) či radikálů (Cl·, NO·, NO₂·, HO·). A navíc není možné uvádět čtenáře v omyl, že *E*-izomer = *trans* izomer a *Z*-izomer = *cis* izomer. Tyto prefixy dávají o prostorové struktuře konkrétní molekuly dvě naprosto odlišné informace!

Otázky oponenta diplomové práce:

- 1) Na str. 27 píšete, že Avobenzon (BMDM) v enol-formě absorbuje UVA záření, čímž přechází na svou keto-formu, která pohlcuje UV záření s nižšími hodnotami vlnových délek (UVC). Z jakého důvodu a v jaké oblasti se tento filtr používá, když je po hodině expozice na slunečním svitu z 50–90 % fotodegradován a současně jsou s ním spojovány alergické reakce a poškození kůže? Také by mne zajímalo, která z tautomerních forem BMDM bude více stabilní a proč?
- 2) Na str. 54 popisujete přípravu směsí Octinoxatu (EHMC) s jinými UV filtry, které měly, předpokládám, způsobovat větší fotostabilitu systému. Z jakého důvodu byli za tímto účelem vybráni Octocrylen (OCR) nebo Octisalát (ES)? Přídavek těchto esterů měl na nežádoucí izomerizaci EHMC zásadně odlišný efekt. Čím si tento rozdíl vysvětlujete?
- 3) Na str. 58 je uvedeno, že analýza ozářeného vzorku Octinoxatu (EHMC) na GC „odhalila“ přítomnost Z-EHMC. Nicméně z textu nebylo zřejmé, podle jakých indicií jste usoudila, že pík s $R_t = 13,11$ min (Metoda A) a pík s $R_t = 18,51$ min (Metoda B) představuje právě Z-EHMC?
- 4) Na různých místech DP je napsáno, že Octocrylen (OCR) nepodléhá degradaci, konkrétně fotoizomerizaci. Oproti tomu Octinoxat (EHMC), který je také derivát kyseliny skořicové, izomerizuje relativně rychle a snadno. Mohla byste nám říci, co si o tom myslíte?

Ve Zlíně dne 31. 5. 2021

Podpis oponenta diplomové práce