

## Анотации на материалите по чл. 65. от ПРАСПУ

на гл. ас. д-р Деяна Любомирова Георгиева,

във връзка с участие в конкурс за заемане на академичната длъжност „доцент“ по област на висше образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки (Аналитична химия), обявен в ДВ, бр. 98 от 19.11.2024 г.

За участие в конкурса са представени 14 научни публикации и една глава от колективна монография. Представените материали не повтарят тези използвани за предходни процедури за придобиване на ОНС „доктор“. Използваната номерация на материалите съответства на тази в представеният за целите на конкурса списък с публикации и таблицата с наукометричните показатели.

Публикуваните изследвания могат да бъдат обобщени в две основни направления: *1. Развитие и приложение на маспектрометрията с индуктивно свързана плазма за охарактеризиране на наноразмерни материали (публикации по показател В)* и *2. Разработване и оценка на подходи за подготовка на проби и спектрохимични методи за анализ при определяне на есенциални и потенциално токсични елементи в обекти от околната среда (публикации по показател Г)*

1. Публикации по показател В – Хабилитационен труд – научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus)

В труд **В3** е направен преглед на приложението на маспектрометрията с индуктивно-свързана плазма за охарактеризиране на наноразмерни материали. Разгледан е принципът на метода при работа в режим на регистрация на единични частици (spICP-MS) и основните фактори, влияещи върху възможностите му за охарактеризиране на наночастици. Особено внимание е обърнато на влиянието на пробовъвеждащата система, върху аналитичните характеристики на метода, като е направен критичен преглед върху използваните до момента вариации в системите за въвеждане на наноколоидни суспензии, публикувани в научната периодика, както и на насоките за бъдещи

възможности за развиване на пробовъвеждащите системи с цел подобряване на аналитичните характеристики на метода.

В изследванията, публикувани в **V1**, са проследени факторите, влияещи върху ефективността на маспектрометрията с индуктивно свързана плазма, работеща в режим на регистрация на единични частици (spICP-MS) за охарактеризиране на сребърни наночастици (Ag NPs). Специфика при този режим на регистрация е, че за да се получи адекватна информация относно размер и концентрация на частиците, е необходимо регистрираните пикови сигнали да се дължат на последователна детекция на единични частици, което води до няколко предизвикателства при разработването на метода, а именно: 1) подходящо разреждане, осигуряващо разделяне на сигналите, генерирани от отделните частици, 2) стабилизиране на въведената наноколоидна суспензия и 3) възможността за запис на бързи пикови сигнали.

За справяне с първото от посочените предизвикателства е предложен теоретичен модел за изчисляване на фактора на разреждане, осигуряващ оптимална честота на детекция на пиковете. Предложеният модел е базиран на фундаментални връзки между маса, плътност, състав и диаметър на частиците, като всички количествени връзки са отнесени към наночастици с постулирана сферична форма. За изчисляване на оптималния фактор на разреждане е необходимо в теоретичния модел да се въведат изходни данни за анализа, предварителна информация за размер и масова концентрация на наночастиците и конкретни инструментални параметри. Проверена е възможността да се приложи електронната спектроскопия във видимата и ултравиолетова област на спектъра (UV-Vis) за получаване на предварителна информация относно размер на AgNPs.

Оценено е и влиянието на дисперсната среда върху стабилността на наноколоидната суспензия и равновесието между присъствието на Ag в йонна форма и кондензирана фаза. За целта разредените суспензии от Ag NPs са приготвени в двойно дестилирана вода, в среда на нейонни повърхностно активни вещества (ПАВ: TX-100 и TX-114) и цитратен буферен разтвор. Проучена е и възможността за отстраняване на „ефекта на памет“ след въвеждане на наноколоидната суспензия чрез промиване на транспортния път с разтвори на ПАВ, цитратен буфер и разредена азотна киселина.

При определените оптимални условия са оценени някои общи характеристики на spICP-MS анализа на AgNPs като: концентрация на броя на частиците

(Particles L<sup>-1</sup>), масовите концентрации на двете форми на присъствие на сребро в суспензията и съответния % дял на наночастиците в суспензията. Методът е приложен за анализ на три наноколоидни суспензии - една синтезирана в нашата лаборатория, и два търговски продукта.

В труд **B2** е доразвит теоретичният модел, към който са добавени два нови модула, позволяващи: i) динамично проследяване на вероятността за поява на единични и двойни събития във времето на интегриране и ii) изчисляване на концентрациите на хомогенни стандарти, които биха доставили специфична маса на анализа (съответстваща на частица с определен диаметър) за зададено време на интегриране. Представени са изследвания върху факторите, влияещи върху шума на времево сегментирания постоянен сигнал, получен при въвеждане на хомогенни йонни стандарти на Ag, и неговия принос към неопределеността на размера на индивидуалните наночастици от сребро (AgNP), регистрирани чрез spICP-MS. Експериментално е доказана възможността, при въвеждане на хомогенни йонни стандарти, за времето на единично измерване, възпроизводимо да се доставя сребро с маси в диапазона 0.045 fg – 5.4 fg, съответстващи на наночастици с диаметри от 20 nm до 100 nm. Поведението на сегментираните във времето сигнали е изследвано за пет различни маси Ag, измерени в рамките на четири времена на интегриране ( $t_d$ ) в интервала 3 ms - 10 ms. Резултатите показват, че както чувствителността, така и възпроизводимостта на сигналите, са независими от избраното време за единично измерване. Хипотезата за хомогенност на дисперсията е потвърдена чрез теста на Бартлет и във всички случаи изчислените стойности на критерия на Бартлет ( $B_{exp}$ ) са много по-ниски от  $B_{crit}$ . Това доказва, че шумът на регистрирания сигнал зависи само от въведената маса на Ag и може да се използва като надеждна оценка за приноса на процесите на йонизация в плазмата и пренос на йонния поток към неопределеността на определения чрез spICP-MS диаметър на наночастицата. Съответствието на двете калибрационни стратегии: чрез използване на референтни материали със сертифицирани размери или въвеждане на йонни стандарти на сребро потвърждават, че сигналите са сравними, независимо от това дали Ag въвежда чрез хомогенни разтвори или директно като наночастици. Изчислена е комбинираната неопределеност ( $RSD_c\%$ ) за въведените маси на Ag, отговарящи на наночастици с различен размер, и е направена оценка на приноса на различните източници на шум върху неопределеността на размера на отделните наночастици. Изчислени са доверителните интервали за диаметъра на AgNPs ( $1\sigma$ ,  $P = 68\%$ ).

Наблюдават се две основни тенденции: (i) с намаляването на размера, комбинираната неопределеност ( $U_c$ ) се увеличава и (ii) поради кубичната зависимост между масата и диаметъра на наночастиците, двата полуинтервала са асиметрични. Разработеният подход е приложен за изчисляване на неопределеността на размера ( $U_c$ ) на съдържащи сребро наночастици от AgCl, AgI, Ag<sub>2</sub>O и Ag<sub>2</sub>S, чиито определяне представлява екологичен интерес, но за тях няма налични референтни материали със сертифицирани размери. Показано е, че средният интервал на неопределеността зависи от физичните свойства на наночастиците и варира между 3.4 nm за Ag и 5.5 nm за AgI. Това позволява да се направи експериментална оценка на разделителната способност на spICP-MS и да се предложи критерий за избор на размера на клъстера, когато се дефинира разпределението по размери. Методът е приложен за анализ на AgNPs в търговски фармацевтичен продукт. Предложеният подход за изчисляване на неопределеността на диаметрите е гъвкав и е приложим за охарактеризиране на размерите на различни по състав наночастици.

Разработеният и оптимизиран spICP-MS метод е приложен за охарактеризиране на Ag наночастици при изследване на възможността за тяхното приложение в наномедицината. Целта на изследванията, описани в публикации **B4** и **B5**, е да се синтезират натоварени с лекарствени форми Ag NP, както и да се изследва освобождаването на лекарствения компонент от повърхността им. В публикация **B4** е изследван потенциалът на модифицираните с прекурсор на мебеверин Ag наночастици за доставяне на медикамента в организма с цел третиране на възпаления на стомашно-чревния тракт. За получаване на сребърните наночастици е приложен „зелен“ синтетичен метод с редуктор галактоза, която освен това проявява свойствата на модифициращ повърхността на наночастиците реагент. Доказана е успешната модификация на Ag наночастици с прекурсор на мебеверин. Установено е, че освобождаването на лекарствения компонент от повърхността на модифицираните Ag NPs е между 80 и 85 %.

В публикация **B5** е проучена възможността за приложение на Ag наночастици като носител на фениндион. Това е добре познат с антикоагулантните си свойства препарат с ограничено приложение, тъй като напълно предотвратява коагулацията, което може да бъде животозастрашаващо усложнение. Целта на настоящото изследване е да се синтезират Ag NPs, чиято повърхност е модифицирана с лекарствения компонент, за да се забави процесът на коагулация. Установени са и възможностите за освобождаване на лекарството от

Ag NPs. За първи път са извършени изчисления по теория на функционала на плътността (DFT), за да се посочи естеството на взаимодействието между фениндиона и наноструктурите. Резултатите от DFT потвърждават, че модифицираните с галактоза наночастици могат да са подходящи за доставяне на фениндион. Модифицираните с лекарство Ag NP са охарактеризирани *in vitro* за тяхната антимикробна, цитотоксична и антикоагулантна активност, и *ex vivo* за спазмолитична активност. Експерименталните данни потвърждават резултатите получени за освобождаване на лекарственият компонент от повърхността на модифицираните наночастици. Изследваните Ag NP показват, че протромбиновото време (PT, сек) и активираното парциално тромбoplastиново време (APTT, сек) са приблизително 1.5 пъти по-високи от нормалните стойности, докато самият PID спира коагулацията изцяло. Това е индикация, че модифицираните с PID Ag NP имат потенциал да бъдат използвани като по-добри терапевтични антикоагуланти.

И в двете изследвания получените наночастици са охарактеризирани по отношение на състав, размери, разпределение по размери и повърхностен заряд чрез електронно-микроскопски (TEM) и спектрални методи, измежду които масспектрометрия с индуктивно-свързана плазма в режим на регистрация на единични частици (spICP-MS), електронна спектроскопия във видимата и ултравиолетовата област (UV-Vis), рентгенова дифракция (XRD) и др. Резултатите, получени от spICP-MS анализа по отношение на размера на Ag наночастици, показват, че те притежават асиметрично разпределение на размерите изместено към малки по размер частици близки до границата на откриване на метода по отношение на размер. Докладваните резултати за размер на Ag ядро са съпоставими с тези, получени чрез останалите методи.

2. Публикации по показател Г – Научни публикации в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд

*Разработване и оценка на подходи за подготовка на проби и спектрохимични методи за анализ при определяне на есенциални и потенциално токсични елементи в обекти от околната среда*

*2.1 Разработване и оценка на подходи за пробоподготовка за целите на елементния анализ (трудове Г2, Г3 и Г5).*

Изследванията в това направление могат да бъдат разделени на две групи. В първата група са проучвания, свързани с влиянието на различни механизми за внасяне на енергия (Г2 и Г3) и състав на реакционната смес (Г3) при киселинната минерализация на проби. В труд Г5 е проследена възможността за приложението на дисперсивната твърдофазна екстракция с използване на модифицирани магнитни наночастици като сорбент при групова екстракция на елементи от водни проби.

В проучването, публикувано в труд Г2, е изследван потенциалът на ултразвуково подпомогнатата екстракция като подход за подготовка на проби от дънни утайки при определяне на Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn чрез оптико-емисионна спектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-OES). Алтернативно пробите са подготвени за анализ чрез микровълново-подпомогнатата киселинна минерализация. Извършена е многофакторна оптимизация на параметрите и на двата метода за подготовка на проби при прилагането на различни експериментални дизайни. Условието за микровълновата минерализация на пробите са оптимизирани чрез  $2^{(5-1)}$  дробен факторен експеримент. Като оптимални условия за микровълновото третиране са установени: налягане 120 psi, време на третиране при оптималното налягане 30 min, третиране с киселинна смес 3 ml HNO<sub>3</sub>, 1 ml HF и 1 ml HCl. Условието за провеждане на ултразвуковата екстракция са оптимизирани чрез прилагане на три различни експериментални дизайна. Първоначално е използван Plackett–Burman дизайн за скринингово изследване на поведението на основните фактори, влияещи върху процеса на екстракция. Определените от експеримента основни фактори са амплитуда на полето, време на третиране, температура и обем на киселинната смес. За определяне на оптималните стойности за амплитуда, време на третиране и състав на киселинната смес е използван пълен факторен дизайн. Установено е, че оптималните условия за ултразвуково третиране са 80 % амплитуда на

ултразвуковото поле, енергия (400 W), време за третиране - 20 минути, температура 90 °C, киселинна смес 5 ml HNO<sub>3</sub> и 5 ml HCl, и 10 минути хомогенизация чрез магнитна бъркалка. И двата подхода за обработка на пробите са валидирани с референтен материал BCR №. 146R (дънни утайки от отпадъчни води с промишлен произход) и приложени при подготовката на три проби от утайки от отпадъчни води. При микровълново подпомогнатата киселинна минерализация се получават количествени добиви за всички изследвани елементи, докато при ултразвуковото третиране количествено се извличат само Cd, Cu, Pb и Zn. За елементите Cr, Mn и Ni са получени съответно аналитични добиви от порядъка на 75, 84 и 81 %, а Co не може да бъде извлечен. Възпроизводимостта и общото време за анализ са сходни и при двата подхода за подготовка на пробите. Може да се обобщи, че въпреки някои ограничения ултразвуково подпомогнатата екстракция е добра алтернатива на обичайно използваната микровълново-подпомогната киселинна минерализация, тъй като е по-безопасна (т.е. работи при атмосферно налягане и не използва HF киселина), като необходимата апаратура е на значително по-достъпна цена от предлаганите микровълнови системи.

В публикация ГЗ е направено сравнително разглеждане на различни подходи за подготовка на почвени проби с цел определяне на общо и екстрахируемо от растенията съдържание на фосфор. В обследването са включени различни по състав и съдържание на фосфор почви. Първата част на проучването е фокусирана върху определянето на общ фосфор в пет сертифицирани референтни материала. Сравнени са три подхода за пробоподготовка, а именно третиране на пробите с i) перхлорна киселина или ii) с царска вода (ISO 11466) на термична плоча и iii) микровълново-подпомогната киселинна минерализация с царска вода (EPA Method 3052). От анализа на общото съдържание на фосфор в сертифицираните референтни материали могат да бъдат обобщени следните резултати: i) начинът на внасяне на енергия в реакционната система при третиране на пробите с царска вода не оказва влияние върху ефективността на извличането на фосфор, като получените аналитични добиви варират в интервала 73% - 103%; ii) третирането на пробите с перхлорна киселина води до повишаване на получените аналитични добиви с до 10%. Във втората част на изследването са сравнени два подхода за извличане на екстрахируемото от растенията количество фосфор от почвените образци. Първият метод (BDS ISO 11263:2002) се основава на екстракция, проведена в среда на NaHCO<sub>3</sub> (0.5 mol L<sup>-1</sup>) при pH 8.5, докато при метода на Egner-Riehm (ER) като екстрахираща среда се използва Ca-лактат (0.04 mol L<sup>-1</sup>) и екстракцията се провежда в кисела среда. Методите са приложени за екстракция на фосфор от 20 различни по състав почвени

проби. Сравнителното разглеждане на подходите за пробоподготовка показва, че в общия случай, чрез метода на Egner–Riehm, количеството на извлечения в екстрактите фосфор е по-високо от това, постигнато при прилагането на BDS ISO метода.

Изследванията, публикувани в Г5, са насочени към сравнително изследване на сорбционната ефективност на мангано-феритни наночастици ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ), получени чрез два синтетични подхода (утаяване в основна среда и изгаряне в разтвор). Двата вида частици са изследвани при дисперсивна твърдофазна екстракция на Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Tl, Pb и Bi от моделни разтвори и водни проби. Различните подходи на синтез водят до получаване на магнитни наночастици (MNPs) с различно разпределение по размер i) мономодално със среден размер  $\sim 13$  nm за MNPs, синтезирани чрез изгаряне на разтвор и ii) бимодално за NPs, произведени чрез утаяване с размери на основните фракции 2 nm и 25 nm. Тези физически параметри предполагат разлика в контактната повърхност на твърдата фаза, която може да се отрази на ефективността на твърдофазната екстракция. За подобряване на селективността и стабилността на сорбентите в кисела среда е предложен подход за двуетапна модификация на магнитното ядро, която включва: i) покриване със защитен слой силициев диоксид, за да се предотврати разтварянето му в кисела среда, и ii) импрегниране с комплексобразуващ агент - амониев пиролидин дитиокарбамат (APDC) за подобряване на селективността. В първия етап на модификация е проведена оптимизация на количеството силаниращ реагент, необходим за ефективно изграждане на защитния слой и за двата вида изследвани MNPs. Проведена е и еднофакторна оптимизация на експерименталните условия, като pH на разтвора и масата на сорбента, влияещи върху ефективността на сорбцията на изследваните елементи върху повърхността на  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ -APDC NPs, както и на условия за елуирането на анализите от твърдата фаза след екстракцията. За групова твърдофазова екстракция на всички тествани елементи са избрани следните компромисни условия: pH = 5; маса на сорбента 30 mg NP; елуиране с  $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$  при повишена температура за 15 минути. Доказано е, че твърдофазната екстракция на Co, Cu, Zn, Mo, Cd, Tl, Pb и Bi върху  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@SiO_2$ -APDC NPs е възпроизводима и приложима за анализ на изследваните елементи във водни проби чрез ICP-MS.



## *2.2 Приложение на спектроскопични методи за определяне на есенциални и потенциално токсични елементи в обекти от околната среда (публикации от Г1, Г3, Г4 и Г6 до Г10)*

Изследванията в това направление са насочени към приложение на спектроскопичните методи за определяне на есенциални (Г1 и Г3) и потенциално токсични елементи (Г4, Г6 до Г10) в почвени (Г3, Г7 и Г8) и растителни (Г1, Г4, Г6, Г8, Г9 и Г10) проби. За определяне на съдържанието на целевите аналити са използвани методите на пламъковата атомно-абсорбционна спектрометрия (FAAS) (Г1), електронната спектрометрия в ултравиолетовата и видима област на спектъра (UV-Vis) (Г3), оптико-емисионната спектрометрия с индуктивно свързана плазма (Г6 до Г9) и масспектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) (публикации Г1, Г3, Г4 и Г6 до Г10).

### *2.2.1. Приложение на спектроскопичните методи при анализ на почви*

В публикация Г3 е направено сравнително разглеждане на възможностите на UV-Vis (метода на Murphy and Riley и фосфатен тест Spectroquant на Merck) и ICP-MS като методи за детекция на общо и екстрахируемо от растенията съдържание на фосфор в различни по състав и съдържание на фосфор почвени проби. При анализа на общото съдържание на фосфор в сертифицираните референтни материали, различните спектрални методи за детекция дават статистически съпоставими резултати. При определяне на екстрахируемият фосфор обаче е установено, че резултатите получени при ICP-MS анализа, са по-високи от тези, получени чрез спектрофотометричните методи и при двата подхода на подготовка на почвените проби за определяне на достъпния за растенията фосфор, като е наблюдавана тенденция за увеличаване на относителните разлики между двата метода с намаляване на съдържанието на фосфор. Възможно обяснение на наблюдаваното явление е, че чрез ICP-MS метода се определят всички форми на присъствие на фосфора в пробните екстракти, докато чрез спектрофотометричните методи фосфорът се определя предимно ако е под формата на ортофосфат. За проверка на хипотезата, че разликата в получените по двата спектрални метода резултати се дължи на различните форми на присъствие на фосфора, екстрактите, получени чрез BDS ISO метода, са подложени на допълнително третиране с пероксидисулфат в кисела среда с цел окисление на различните форми на присъствие на фосфор до ортофосфати (APD метод). След допълнителната стъпка на третиране получените резултати чрез двата спектрални метода са статистически съпоставими, което потвърждава издигнатата хипотеза.

В труд Г7 е изследвано е натрупването на някои макро- (N, P, K) и микроелементи (Co, Cu, Mn, Zn) в градските почви в горния почвен хоризонт на проби от големите паркови площи и до главните булеварди в гр. Пловдив (България). Концентрацията на микроелементите е определена след микровълново-подпомогната екстракция на почвените проби с последваща детекция чрез плазмените спектроскопични методи (ICP-OES и ICP-MS). Разработените методи са валидирани чрез анализ на сертифициран референтен материал на почва (Loam Soil ERM - CC141). Получените данни показват значителни разлики в нивата на замърсяване в изследваните почвени проби. По-голямата част от изследваните крайпътни почви регистрират по-високо натоварване с микроелементи в сравнение с парковите почви от същия район. Въз основа на стойностите на коефициентите на вариация в отделните групи почви (< 0.40 за всички изследвани елементи), тези натоварвания най-вероятно са свързани главно с естествени източници, въпреки че за резултатите регистрирани за Co, Cu и Zn трябва да се вземат предвид и някои антропогенни приноси. Съдържанието на K и P е високо във всички почвени проби и варира съответно в диапазона 292 - 825 mg/kg за калий и 411 -1220 mg/kg за фосфор. Съдържанието на азот варира от ниско/недостатъчно (14.2 - 19.4 mg/kg) в някои паркови почви до средно (20.9 – 31.4 mg/kg) в останалите проби.

В публикация Г8 методите на плазмената спектрометрия (ICP-OES и ICP-MS) са приложени за определяне на потенциално токсични елементи (As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U и Zn) в почви от градски зони (в жилищни и нежилищни райони, край пътища и т.н.) подложени на ремедиация чрез засаждане на различни растителни култури. Разработените методи за определяне на целевите аналити са валидирани чрез анализ на сертифициран референтен материал на почва (Loam Soil ERM—CC141).

### *2.2.2. Приложение на спектроскопичните методи при анализ на растителни проби*

В публикация Г1 е докладван разработен от авторския колектив автоматизиран, бърз и надежден метод за анализ на Ca, Fe и Mn в мъхове чрез пламъкова атомно-абсорбционна спектрометрия. Методът е подходящ за рутинен анализ на голям брой проби от мъхове и позволява последователно определяне на трите елемента в един и същи разтвор. За да се потисне матричният ефект, дължащ се на присъствието на Ca, както и да се изравни разнородното влияние на пробната матрица, към разтворите на пробите мъх и стандартните разтвори е направена добавка от La на ниво 1 %. Успешно е приложена интегрирана система за

дискретно въвеждане на пробния разтвор разделен от потока носител с въздушни сегменти в комбинация с пламъковия атомно-абсорбционен метод за детекция (ASDI-FAAS). Системата работи в режим „разтворител-въздух-проба-въздух-разтворител“, който позволява въвеждането на разтвори с високо солево съдържание, намалява консумацията на реагенти и проби и позволява прилагането на модели за обработка на данни на псевдопостоянни сигнали за подобряване на повторемостта. По отношение на тези три елемента ASDI-FAAS методът се предлага като по-евтина, по-лесна, по-надеждна и с по-добра прецизност алтернатива на маспектрометрията с индуктивно свързана плазма (ICP-MS). Резултатите от ASDI-FAAS са използвани за избор на подходящи изотопи и процедури за корекция на спектрални и неспектрални матрични пречения при разработване на ICP-MS метода за определяне на същите елементи. И двата метода показват добро съответствие на резултатите за Ca, Fe и Mn, спрямо сертифицираните стойности в анализирани сертифицирани референтни материали от мъх.

В изследването, публикувано в труд Г6, е проверен потенциалът на присадки с торбички мъх и миди за мониториране качеството на водата в три стоящи водни басейна, потенциално подложени на антропогенно замърсяване. За целта са избрани видове мъхове и миди, които не са естествено разпространени в трите водни басейна. Пробите мъхове и миди са събрани от незамърсени места и са поставени в клетки в трите водни басейна за период от 30 дни. Проследена е промяната в съдържанието на 12 елемента (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) и приоритетни органични вещества (6 полибромирани дифенилови етери (PBDE) и късоверижни хлорирани парафини (SCCP)) в мъховете и мидите преди и след експозицията им в потенциално замърсените басейни, както и във водни проби взети от проучваните водоеми.

Съдържанието на изследваните елементи в биотата е определено след микровълново подпомогната киселинна минерализация ( $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в съотношение 4:1) на пробите чрез ICP-MS и ICP-OES методи. Разделянето на определяните елементи между двата спектрални метода е съобразено с концентрационните нива в пробните разтвори, както и с потенциалните спектрални пречения специфични за всеки от методите. Разработените методи са валидирани чрез анализ на сертифициран референтен материал NCS DC 73348—“Bush Branches and Leaves”, като получените аналитични добиви варират от 93.8% за Cr до 109% за Al. Установено е високо ниво на акумулация на изследваните вещества в приложените комбинирани транспланти във всички изследвани места,

като е доказан различен модел на натрупване при мъховете и мидите по отношение на елементите и органичните замърсители.

Плазмените (ICP-OES и ICP-MS) спектрални методи за анализ са използвани и при оценка на екологичния статус на планински речни водни басейни в България (Г9) на база на акумулацията на (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) във водолюбивы растения (три вида мъх и два вида васкуларни растения). Въздушно сухите растителни проби са подготвени за последващ инструментален анализ чрез микровълново-подпомогната процедура за киселинна минерализация в затворени PTEE съдове. Два вида референтни материали, мъх RM (M2 и M3) и CRM „Bush Branches and Leaves“ (NCS DC 73348), са третирани съгласно същия протокол. Тестваните елементи са разделени на две групи според нивата на концентрация в пробните разтвори. Концентрациите на Al, Fe, Mn при радиален и Zn (при аксиален режим на наблюдение на плазмата) са определени чрез ICP-OES. Определянето на микроелементи As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni и Pb е извършено чрез ICP-MS. За да се оцени рискът от спектрални матрични пречения са наблюдавани две емисионни линии при ICP-OES метода и два изотопа за елемент при в ICP-MS анализа, с изключение на моноизотопните елементи (<sup>75</sup>As, <sup>59</sup>Co). В допълнение ICP-MS анализът е проведен в режим на измерване с колизионен газ (He 4.8 mL min<sup>-1</sup>), за да се елиминира рискът от индуцирани от матрицата полиатомни йони, запречващи изотопите на As, Cr, Cu, Co и Ni.

На база на получените резултати за елементния състав са изчислени фактори на замърсяване (CF) и индекс на замърсяване с метали (MPI), които са приложени за оценка на екологичното състояние на изследваните речни басейни.

В труд Г8 ICP-OES и ICP-MS методите са приложени за оценка на биоремедиационния капацитет на различни растителни видове чрез проследяването на съдържанието на потенциално токсични елементи (As, Cd, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, U и Zn) в корени и стръкове. В изследванията са включени 4 самостоятелни растителни вида и една смеска между видовете. Пригодността на дадено растение за фиторемедиация е оценена чрез факторите на биоакмулиране и транслокация, изчислени съответно като отношение на съдържанията на елементите в корени спрямо почва и отношението на съдържанията в стръкове спрямо тези определени в корените. Всички изследвани растения показват различен потенциал за фиторемедиация спрямо изследваните елементи, като най-обещаващи резултати са получени при засаждането на смесените видове.

В публикация Г4 е охарактеризиран съставът на плодовете на четири вида диворастящи горски растения, срещани се на територията на България, по отношение на съдържание на влага, въглехидрати и някои есенциални и потенциално токсични елементи. В обследването са включени плодове от черна и червена боровинка, дрян и глог. За определяне на елементния профил на горските плодове са избрани 12 елемента (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Pb), чиято концентрация е определена след киселинна минерализация ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) чрез масспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS). За всички изследвани проби съдържанието на As, Se, V и Co е под определените методични граници на откриване (MLOQ). Съдържанието на олово във всички изследвани проби е под европейската регулаторна норма от  $0.2 \text{ mg kg}^{-1}$  [(EC) 1881/2006, BG 31/29 July 2004]. Съдържанието на Fe, Zn, Cu и Mn в 100 g плод е сравнено с препоръчителния хранителен прием посочен в директива CD 2008/100/EC и варира в диапазона от 1.4% за Zn в глога до 100% за Mn в черната боровинка. Установената статистически значима разлика в съдържанието на тези елементи позволява чрез прилагането на дискриминантен анализ те да бъдат разграничени в отделни групи на база на определения елементен профил.

ICP-MS методът бе приложен и за определяне на съдържанието на есенциални и потенциално токсични елементи в 29 проби цвят на липа и приготвени от тях билкови чайове (Г10) за оценка влиянието на градската среда върху елементния им профил, както и оценка на риска за човешкото здраве. За целта са сравнени резултатите, получени при определянето на Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni Pb, Se, Sr, V и Zn, в проби, закупени от търговската мрежа, и събрани от различни локации в района на гр. Пловдив и два потенциално чисти района. Точките за пробонабиране в градска среда са подбрани така, че да включват локации в близост до натоварени кръстовища, улици с нисък трафик, паркове и градини.

Общото съдържание на целевите аналити е определено в пробите липов цвят след микровълново подпомогната киселинна минерализация с киселинна смес  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Методът е валидиран чрез анализ на CRM „Bush Branches and Leaves“ (NCS DC 73348) и получените аналитични добиви варират в интервала от 92% (Mn) до 113% (V). Съдържанието на елементите, екстрахирано в чайовете, е определено след третиране на липовия цвят в гореща вода, съгласно препоръките на производителя за приготвяне на чай.

Получените резултати за общите концентрации на регулираните елементи (Cd, Cu, Hg, Ni и Pb) в пробите от липов цвят показват, че нивата им са под определените

граница за билки и лечебни растения, определени от регулаторните органи за медицински билки. Само в три проби концентрацията на арсен (As) превишава най-рестриktivните норми ( $0.5 \text{ mg kg}^{-1}$ ), посочени във фармакопеите за лечебни растения. Концентрациите на елементите, определени в чайовете, са под максимално допустимите нива, посочени за регулираните елементи в чайове и общи напитки. Сравнението с пределно допустимите съдържания на елементите, регулирани във води за питейно-битови цели, показва, че само съдържанието на Mn в пробите е близо, а в две проби надвишава посочените нива, което може да бъде разглеждано като потенциален риск за здравето. Изследването показва, че консумацията на чай, приготвен от липов цвят, има незначителен принос към допустимите дневни граници, определени от Европейския орган за безопасност на храните (EFSA). Степента на извличане на изследваните елементи в инфузиите е под 20%, с изключение на Zn, Cu, Mn и Ni. Доколкото ни е известно, в научната литература няма публикувани систематични изследвания относно оценката на степента на извличане на елементи от липов цвят в съответните инфузии. Най-честите изследвания се отнасят до съдържанието на елементи в лечебни растения, чайове и/или запарки, приготвени от тях, като сред изследваните растителни видове е включена и липата. Сравнението с предишни публикувани данни показва, че ефективността на екстракцията силно зависи от химичните форми на елементите в растенията и условията на екстракция.

Приложеният кълъстерен анализ разделя пробите от градската зона на три групи в зависимост от замърсяването свързано с трафика. Въпреки краткия период на цъфтеж, средната концентрация на Al, Fe, Pb, V, Cr, Co, Ni и Cd в проби, разположени в по-натоварени райони, може да се увеличи до два пъти в сравнение с тези в чисти райони.

Изготвил:

/гл. ас. д-р Деяна Георгиева/