

С П Р А В К А
за основните научни приноси на главен асистент доктор инженер
Мария Стефанова Атанасова

Най-общо научната ми продукция може да бъде разделена на две основни групи. Първата група са научните трудове включени в дисертационния ми труд за придобиване на образователна и научната степен доктор. Тази група работи е посветена на методите за получаване, анализ и определяне на свойствата на металните комплекси на 1,10-фенантролин. Тук са включени работите от 1 до 5 от списъка на публикациите и автореферата на дисертацията.

В работа 1 се изследва възможността за окисляване на комплексите на 1,10-фенантролин и 5-нитро-1,10-фенантролин с водни разтвори на водороден пероксид. По-специално се разглеждат Cu(II) и Fe(II) комплексите на $(\text{CuSO}_4$ и $\text{CuCl}_2)$. Изследвано е изменението на концентрацията на пероксида във времето и за двата медни комплекса на 1,10-фенантролин и 5-нитро-1,10-фенантролин. Направени са ИЧ-спектри на продуктите на реакцията. Предложен е възможен механизъм на реакцията. В заключение е показано, че в резултат на комплексни реакции, включващи атомния кислород и някои свободни радикали ($\text{OH}^\cdot$, $\text{O}_2^\cdot$) се формира полимерна структура, неразтворима във вода. Кинетичните изследвания показват, че кинетичната крива може да се разглежда като последователна серия от линейни криви с различен наклон.

В работа 2 са направени спектрални изследвания на комплексите на 1,10-фенантролин с два метални йона. Изследвани са комплексите получени с помощта на метални соли ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Сравнени са УВ-спектрите на смесите 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CoCl_2 и 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CuCl_2 . Установено е, че системата 1,10-фенантролин- FeCl_3 показва максимум при 225 nm и 268 nm, докато чистият 1,10-фенантролин има максимум при 229 nm и 265 nm. В същото време смесите 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CoCl_2 и 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CuCl_2 показват същия максимум и рамо при 295 nm. Спектърът на 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CoCl_2 показва разлики в някои детайли. Макар, че максимумите при 229 nm и 265 nm са същите, рамото при 295 nm е слабо изразено, а при 282 nm се появява ново рамо, което показва, че възниква взаимодействие между двете вещества - FeCl_3 и комплекса трис-(1,10-фенантролин)- Co^{2+} . Същото явление се наблюдава и при комплексите на 5-нитро-1,10-фенантролин. Изследвани са и ИЧ-спектрите на получените комплекси. Сравнени са спектрите на 1,10-фенантролин монохидрат и на сместа 1,10-фенантролин- FeCl_3 като е показана значителна разлика между тях. При 1,10-фенантролин- FeCl_3 има нови вибрации при 1777 и 1735 cm^{-1} . Разгледани са и ИЧ-спектрите на 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CoCl_2 и 1,10-фенантролин- FeCl_3 , CuCl_2 . Анализът на тези спектри дава основание да се предполага, че между 1,10-фенантролин и FeCl_3 , се създават благоприятни стерични условия за осъществяване на преноса на електрон.

В статия номер 3 се синтезират и характеризират нови комплекси на 1,10-фенантролин с йони на калция и бария. Като изходна база за получаване на комплексите се използват $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 , BaCl_2 и $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. В резултат на проведените предварителни изследвания и намиране на оптималните условия са получени във водно-алкохолна среда на комплексите – $[\text{Ca}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ba}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в кристално състояние. При реакцията между 1,10-фенантролин, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$ във водно-алкохолна среда е получен комплексът $[\text{Ca}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{BF}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. УВ-спектрите на комплекса $[\text{Ca}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показват почти същите максимуми при 226 nm и 268 nm, и рамо при 295 nm, както и тези на чистия 1,10-фенантролин. Аналогичен е ходът на спектрите и за $[\text{Ba}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Съществува обаче

значителна разлика между спектрите на посочените комплекси и тези на матерната луга, в която изкрystalизира твърдата фаза, като се наблюдава значително увеличение на адсорбцията в интервала 200-215 nm, а максимумът се измества от 268 nm в 285 nm. При сравнението на ИЧ-спектрите на $[\text{Ca}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{Ba}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разликата се намира в интервала между 1400 и 1300 cm^{-1} . Бариевият комплекс показва широк пик с две рамена центрирани в 1359 cm^{-1} , докато в спектъра на калциевия комплекс се различават три максимума съответно при 1382 cm^{-1} , 1352 cm^{-1} и при 1329 cm^{-1} . При чистия фенантролин в този интервал има само адсорбция при 1344 cm^{-1} . В спектъра на $[\text{Ca}(1,10\text{-фенантролин})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{BF}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ адсорбция има при 1383 cm^{-1} и характерен пик при 1344 cm^{-1} , дължащ се вероятно на BF_4^- . В Рамановите спектри на първите два комплекса се наблюдават по два пика, съответно при 1043 cm^{-1} и 1050 cm^{-1} за първия и 1048 cm^{-1} и 1053 cm^{-1} за втория. В спектъра на третия комплекс се наблюдава един единствен пик при 1055 cm^{-1} .

Четвъртата работа от тази група (статия номер 4) е посветена на синтеза и охарактеризирането на комплекси на 1,10-фенантролин с йони на магнезия. За получаване на комплексите са използвани различни соли на магнезия – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, MgSO_4 . Въз основа на данните от елементния анализ е показано, че формулата на полученият комплекс е $\text{Mg}(1,10\text{-фенантролин})_3(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Установено е освен това, че при условията на провеждане на експериментите комплексите са образувани само с $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. За охарактеризиране на получените комплекси са използвани УВ-, ИЧ- и ЯМР-спектри. Установено е, че УВ-спектрите имат два максимума – при 226 nm и 268 nm и рамо при 295 nm. Спектрите на матерната луга, от която изкрystalизира комплекса показват определена разлика - максимумът от 268 nm се премества до 285 nm, което може да се дължи на адсорбцията на NO_3^- . ИЧ-спектрите показват интензивни пикове в границите между 3500 cm^{-1} и 2750 cm^{-1} , дължаща се на вибрациите на деветте водни молекули. ЯМР-спектрите на комплекса са сравнени с тези на молекулата на 1,10-фенантролина. Установено е, че образуването на комплекс с Mg^{2+} води до съществени промени в спектъра. Въз основа на резултатите от спектроскопската характеристика на получените комплекси е предложена пространствена структура на получения комплекс.

В работа 5 е изследвано образуването на комплекси на олово(II) с 1,10-фенантролин, както и на олово(II) с 1,10-фенантролин и тетрабутиламониев тетрафлуороборат ($\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4$). Първият комплекс получен от водни разтвори на олово(II)ацетат и калциев нитрат е $\text{Pb}(1,10\text{-фенантролин})(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Вторият комплекс, който е синтезиран е $[\text{Pb}(1,10\text{-фенантролин})](\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4)_3$. Получен е комплекс със състав $[\text{Pb}(1,10\text{-фенантролин})](\text{Bu}_4\text{N} \cdot \text{BF}_4)(\text{NO}_3)_2$. Получените комплекси са охарактеризирани с УВ-, ИЧ- и Раманови спектри. Показано е, че УВ-спектрите и на трите комплекса имат максимум при 225 nm и 268 nm. При сравнението на трите ИЧ-спектъра и този на 1,10-фенантролин $\cdot \text{H}_2\text{O}$. Показано е, че при първия комплекс се появява интензивен пик 1382 cm^{-1} , който отсъства при свободния фенантролин. Същият пик, но по-слабо интензивен се наблюдава при третия комплекс. При втория и третия комплекс се появява пик между 2840 и 3000 cm^{-1} , който е характерен за бутиловата група. При рамановите спектри се появяват определени честоти, характерни за координирането на 1,10-фенантролин с олово(II)- 3085- 3086, 1519-1520, 1027-1031 cm^{-1} . Направени са и ЯМР-спектри. Въз основа на спектроскопския анализ е предложена пространствена структура на образуваните комплекси.

Общо тази група работи са цитирани 20 пъти.

Втората група работи е свързана с работа ми като главен асистент в Националния Център по Опазване на Общественото Здраве (НЦООЗ). Тя е посветена на анализа на определени вещества в храните и хранителните добавки. По-специално

внимание е обърнато на анализа на полифенолни съединения, в чиято група влизат общите феноли, общите флаваноиди, флавоноида рутин и танини. Тези вещества имат доказано антиоксидантно действие. Резултатите от тези изследвания са публикувани в работи 7, 15, 16, 17, 19 и 20.

В работа 7 се анализират общите феноли и общите флаваноиди в български плодове и зеленчуци. Анализирани са 42 растителни продукта, от които 20 плодове и 22 зеленчука. Лиофилизираните продукти се екстрахират с 80% метанол в ултразвукова баня в течение на 20 минути, след което аликвотна част (2 милилитра) се ултрацентрифугира. Определянето на общите феноли се извършва спектрофотометрично чрез метод, представляващ модификация на метода на Silgleton V.L., Rossi J.A. с използването на реагента на Folin-Ciocalteu. Общото съдържание на феноли се изразява като милиграм еквивалент галова киселина за сто грама свежа маса (mg GAE/100g fresh mass). Определянето на общите флаваноиди се осъществява също спектрофотометрично с използването на алуминиев хлорид. Общите флаваноиди се изразяват като милиграм катехин еквивалент за сто грама свежа маса (mg CE/100g fresh mass). Установено е, че най-голямо съдържание на феноли има в боровинките (670.9 mg GAE/100g), дренките (432.2 mg GAE/100g) и вишната (429.5 mg GAE/100g). Боровинките имат също така и най-високо съдържание на общи флаваноиди (190.3 mg CE/100g) отношението феноли/флаваноиди е 0.28. Показано е, освен това, че има втора група плодове с относително високо съдържание на общи феноли – къпини (353.3 mg GAE/100g), сливи (303.6 mg GAE/100g) и ягоди (241.1 mg GAE/100g). В тази група най-високо съдържание на феноли/флаваноиди има при сливите (0.45). При зеленчуците най-високо съдържание на феноли има при зелените чушки (246.1 mg GAE/100g), следвано от магданоза (188.0 mg GAE/100g) и червените чушки (173.2 mg GAE/100g). Отношението на общи феноли/общи флаваноиди е относително ниско 0.1. Относително високо съдържание на общите феноли е установено и в брюкселското зеле (161 mg GAE/100g), в репичките (160.0 mg GAE/100g), червения лук (154.1 mg GAE/100g) и патладжаните (153.7 mg GAE/100g). При тези зеленчуци най-високо съдържание на флаваноиди има в патладжаните (49.1 mg CE/100g) и репичките (48.5 mg CE/100g). Относително високо съдържание на общи феноли и общи флаваноиди е установено и при салтките и марулите.

В работа 15, се анализира съдържанието на рутин в растителни продукти. Изследвани са 12 растителни продукта – 5 сушени плодове, 2 сушени зеленчука, 2 сухи неедими растения и 3 сухи екстракта от неядими растения. Анализът се извършва спектрофотометрично, съгласно официално препоръчания метод на АОАС (Association of Official Analytical Chemists). Установено е, че съдържанието на рутин в сухите плодове и зеленчуци е относително близко (0.25% при белите череша, 0.17 % при ябълките и сухите червени чушки, 0.18 % при червената череша и 0.22 % при червените люти чушки. Изключение прави само съдържанието на рутин в аронията 0.34 %. Показано е, също така, че съдържанието на рутин в сухите неедими растения е около десет пъти по-голямо от това в сухите плодове и зеленчуци (2.28 % в здравеца и 10.53 % в смрадликата). Съдържанието на рутина в сухите екстракта от неядими растения съизмеримо с това на сухите неедими растения – 10.16 % в гроздовите семки и 10.18 % при зеления чай. В листата на бялата бреза съдържанието на рутина е два пъти по – малко 5.54 %.

В работа 16 се определя съдържанието на танин в 16 хранителни продукта. Подготовката на пробите се осъществява чрез екстракция с дейонизирана вода. Анализът на танина се извършва титриметрично с модифициран метод, основан методиката на Международната Фармакопея и АОАС (Association of Official Analytical Chemists). Изследвано е съдържанието на танин в 6 сухи плодове, в 2 сухи зеленчука,

в 4 сухи неядими растения и 4 сухи екстракта от растения. Въз основа на проведените анализи е установено, че при сухите плодове най-голямо съдържание на танин има в аронията (2.0 %), червената череша (1.25 %) и вишната (1.11 %), докато най-ниските стойности са намерени при ябълките (0.58 %), при бялата череша (0.58 %) и при дюлята (0.67 %). Ниски стойности са намерени и при сушените зеленчуци – 0.69 % при сухите чушки и 0.55 % при сухите люти чушки. Съдържанието на танин в сухите неядими растения е няколко пъти по-високо от това в сухите плодове и зеленчуци, като то има най-големи стойност при черния чай – 10.23 % и листата от смрадлика 10.53 %. Показано е, че при сухи екстракта от растения съдържанието на танин варира от 8.94 % при екстракта от листа на бяла бреза до 93.44 % при гроздовите семки. В същото време е отбелязано, че не е коректно да се сравняват резултатите от сухите екстракти с тези от сухите плодове, зеленчуци и неядими растения, поради различните методи на анализ.

В работа 17, предложената методика в работа 7 се прилага за анализ на общите феноли и общите флавоноиди в сухите екстракти от листа от българска бяла бреза. Изследвани са листа, събрани през различни сезони в периода 2005-2008 година. Изследванията за 2005 година покриват периода от началото на пролетта, лятото и есента. Намереното количество общи феноли за тази година е максимално през март (9259 mg GAE/100g) и минимално през юни (5720 mg GAE/100g). Количеството на общите флавоноиди, обаче е максимално през октомври (2401 mg CE/100g) и минимално през юни (702 mg CE/100g). Тези резултати могат да бъдат свързани с интензивността на слънчевото греене. За да се получат по-сигурни данни през 2006 године е увеличен броя на изследваните три анализа през лятото, и два през есента. Показано е, че промяната на общите феноли е по-голяма от тази на общите флавоноиди. Резултатите през зимните месеци на 2007 и 2008 показват почти идентични резултати за общите феноли и общите флавоноиди.

В работа 19 и 20 са изследвани три растения, които се използват в народната медицина, фармацията, а така също и като подправки в храната на човека. Анализирани са за общи феноли и общи флавоноиди, флавоноида рутин, танини, антиоксидантна активност и микробиологично замърсяване. Методът за определяне на антиоксидантната активност, който най-често използвания в практиката е DPPH - 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.

В работа 19 е направено сравнително изследване на градински чай (салвия), маточина и мента. Определено е съдържанието на общи феноли, общи флавоноиди, както и това на рутин и танин. Определена е и антиоксидантната активност на изследваните растения, представена като еквивалент на аскорбиновата киселина. Установено е, че съдържанието на рутин и танин в трите растения, както и тяхната антиоксидантна активност са близки. Получените резултати показват, че растенията могат да бъдат източник за природни антиоксиданти.

Работа 20 е продължение на работа 19. В нея се изследват същите три български растения, като освен съдържанието на общите феноли, общите флавоноиди и антиоксидантната активност, са проведени и микробиологични тестове за наличие на патогенни микроорганизми, като е показано тяхното отсъствие. Този факт е индикатор за микробиологичните качества и дава основание да се заключи, че изследваните растения биха могли да се използват за профилактика на хронични заболявания.

Работа 21 представлява обзор на методите за определяне на общи феноли и флавоноиди в плодовите сокове на българския пазар. Проведен е и физикохимичен анализ на изследваните сокове, като е определено и съдържанието на влага, мазнини, въглехидрати и протеини, както и енергетичното съдържание на отделните видове сокове. Статията е обобщение на резултатите, получени в секция „Химичен състав на храните” към НЦООЗ под ръководството на проф. Ф. Рибарова.

В работа 6 се прави анализ на органични пестициди в рибни продукти. Сравнени са различни процедури за екстракция. За изследванията са използвани два вида черноморска риба - попче и цаца. Анализирани са тринайсет различни органични пестициди. Сравнени са четири различни процедури за екстракция от рибната проба: тройна екстракция с $3 \times 30 \text{ cm}^3$ хексан, тройна екстракция с $3 \times 30 \text{ cm}^3$ смес от хексан и метилен хлорид в съотношение едно към едно, тройна екстракция с $3 \times 30 \text{ cm}^3$ смес от хексан и метилен хлорид в съотношение едно към три, екстракция в Сокслет апарат в течение на 8 часа със смес от хексан и метилен хлорид в съотношение едно към три. Анализите се извършват с газов хроматограф. Показано е, че процедурата на подготовка на пробите чрез екстракция и по-специално изборът на органичните разтворители играе важна роля за точността на получаваните резултати.

Работа 10 е посветена на определяне на съдържанието на хранителни влакнини в различни български зеленчуци. Използвани са два независими анализа за определяне на разтворимите влакнини и неразтворимите влакнини в 13 български зеленчука. Установено е, че най-високо съдържание на разтворими влакнини има в праса – 3.71 %, следвани от ряпата – 2.39 % и червената ряпа 2.02 %. Най-високо съдържание на неразтворими влакнини е намерено в червената ряпа – 3.84 %, следвано от картофите 2.80 % и лука 2.64 %.

Работа 9 има методично значение. В нея се прави преглед на различните методи за анализ на холестерола в животинските мазнини. Показано е, че при анализа на холестерола е достатъчен анализа на свободния холестерол, тъй като свързаният холестерол е в значително по-малки количества, а определянето му затруднява значително процедурата на анализ. Препоръчва се методът на осапунването за анализ на свободния холестерол и метода на метилирането с BF_3 за анализ на свързания холестерол.

Работи 11 и 12 са посветени на анализа на вещества във въздуха в работна среда. В работа 11 се анализира съдържанието на пентоксифилин във въздуха на работната среда в предприятието Унифарм. Изследвани са аерозолни форми на пентоксифилина във въздуха. Предложена е процедура за подготовка на пробите чрез филтруване на въздуха, и последваща екстракция. Анализът се осъществява с ултравиолетов спектрофотометър при дължина на вълната 272 нанометра. Предложена е и паралелна методика основана на високо ефективна течна хроматография. Установено е, че последния метод е по-селективен от ултравиолетовата спектрофотометрия. В същото време методът на ултравиолетовата спектрофотометрия е по-прост и изисква по-достъпно оборудване. Той може да се използва успешно, когато във въздуха не присъстват други ксантини.

В работа 12 се предлага спектрофотометричен метод за анализ на натриев азид във въздуха от работни помещения. Подготовката на пробите се извършва чрез газова аспирация от работната атмосфера, филтруване и екстракция с дестилирана вода от филтъра. Определянето на концентрацията на натриевия азид се осъществява спектрофотометрично с ултравиолетов спектрофотометър при дължина на вълната 460 nm. Показано е, че предлагания метод е по-прост от тези предлагани в литературата и достатъчно прецизен, за да може да се използва за мониторинг на въздуха в работните помещения.

Работа 8 е свързана с Европейския проект за традиционните национални храни по Шеста рамкова програма EuroFIR Work Package 2.3.1 – Traditional Foods. В нея се прави сравнителен анализ на Европейската и националната терминология свързана с традиционните български национални храни. Прави се преглед и на начините за гарантиране на географската и национална специфичност на хранителните продукти. В заключение се показва необходимостта от разработване на единна система за

регистрация на традиционните храни в България, която да съответства на европейските изисквания и стандарти.

Статия 13 е свързана с процеса на присъединяване на България и Румъния към Европейския съюз. В нея се анализира развитието на млекопоризводството и млекопреработването в Румъния през последните години от предприєдинителния период, както и тенденциите, свързани с изискванията, наложени от нормите и квотите съгласувани с Европейската комисия.

В работа 14 се прави преглед на реалния хранителен режим в детските градини на територията на град София при деца навъзраст от 3 до 7 години. В изследването са обхванати 175 деца за периода февруари, март и април 2006 година. Съпоставени са антропометричните данни на децата, както и оценка на физическите им качества. Същевременно са анализирани и основните физико-химични анализи на изследваните храни - съдържани на протеини, мазнини и въглехидрати, както и енергетичната стойност на храните потребявани в съответните детски градини. Сравняват се и параметрите на ежедневното хранене за отделните месеци. Прави се и съпоставка на хранителните режими в отделните изследвани детски заведения. В заключение въз основа на резултатите от изследването се предлага програма за бъдеща организация на здравословно хранене на децата.

В последната работа 18 (постер) се прави преглед на една от най-ценните съставки на хараната – белтъчините и по-конкретно колагена. Той е в основата на съединителната тъкан на животните и човека. Представена е неговата структура, функции и метаболизъм в живите организми.

София 29.08.2011

Подпис:

(Мария Атанасова)