

РЕЗЮМЕ НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

доц. д-р инж. Андриана Риск Сурлева

кандидат в конкурс за заемане на академична длъжност “професор” по

4.2 Химически науки (Аналитична химия),

обявен в ДВ 64 от 05.08.2025 г.

В настоящия конкурс представям обобщени резултати от 35 статии, от тях 10 публикации са отнесени към показател 4 в списания с Q1-1;Q2-4; Q3-1; SJR-4 за общо 160 т. (приложение 5г) и 25 публикации - към показател 7 в списания с Q1-1;Q2-4;Q4-2;SJR-16, неиндексирани списания - 2 за общо 289 т. (приложение 5а), забелязани са 138 цитата (приложение 5б).

Научните изследвания са основно обектно-ориентирани с цел разширяване на аналитичната информация, получена от различни методи за химичен анализ, и приложението ѝ за разработване на нови технологии или оптимизиране на съществуващи. Изследванията са насочени към разработване, оптимизиране и валидиране/верифициране на методи за химичен анализ на обекти от околната среда, проби от индустриалните производства и други артефакти от човешката дейност.

Получените резултати могат да бъдат обобщени в следните направления:

1. Разработване на протокол за химичен анализ и охарактеризиране на индустриални отпадъци с цел тяхното валоризиране и намаляване на екологичния отпечатък
2. Разработване, оптимизиране и валидиране/верифициране на методи за химичен анализ на обекти от околната среда с цел получаване на актуални данни за оценка на екологичния риск
3. Охарактеризиране на аналитичното поведение на методи за химичен анализ на земеделски почви с цел определяне на усвоими за растенията форми на хранителни компоненти
4. Разработване, оптимизиране и верифициране/валидиране на аналитични методи и тяхното приложение за изследване на обекти от човешката дейност

Направление 1: Разработване на протокол за химичен анализ и охарактеризиране на индустриални отпадъци

Оползотворяването на промишлените отпадъци е част от стратегията за кръгова икономика на Европейския съюз. Един от съвременните подходи е разработването на нови геополимери с нисък CO₂ отпечатък като алтернатива на традиционните строителни материали. Материали, богати на алуминий и силиций с подходяща разтворимост в алкална среда, се използват за получаване на геополимерни материали чрез подходящо оптимизиране на технологията, базирано на изследване на химичния състав и някои специфични характеристики. Охарактеризирани са хвостови материали от различни източници в България: отпадък от извличане на мед, летяща пепел и хвост от пепели от изгаряне на въглища в български ТЕЦове. Акцент на изследванията е разработването на алгоритъм за охарактеризиране от гледна точка приложение на резултатите за разработване и оптимизиране на технология за утилизиране на хвостови материали и получаване на геополимерни материали. Модифицирани и верифицирани са методи за анализ за специфично приложение към изследваните прекурсори и геополимерите, получени от тях, за осигуряване на сравнимост на резултатите.

Резултатите са представени в публикации № 4.3-4.10 и 7.12. Тези публикации са цитирани 27 пъти.

Научни и научно-приложни приноси:

- Охарактеризирани са хвостови материали от три хвостохранилища на обогатителни фабрики за добив на мед и две хвостохранилища от ТЕЦ с изгаряне на въглища като прекурсори за получаване на геополимери с нисък CO₂ отпечатък;
- Получени са оригинални данни за хвостовите материали, които могат да се използват, както за получаване на геополимерни материали, така и за екологична оценка;
- За първи път е направена оценка на мобилността и бионаличността на тежки метали и други потенциално токсични компоненти в геополимерни материали, получени от български източници;
- Получени са геополимерни материали с нисък въглероден отпечатък от прекурсори минен хвост и летяща пепел от изгаряне на въглища в България подходящи за получаване на класически и 3D-принтирани строителни материали.

Началото на интереса към геополимерните материали и технологии възникна в резултат от сътрудничеството с Център по геополимери и зелени технологии, University of Malaysia Perlis. Геополимерните материали показват уникални свойства и характеристики, включително висока якост на натиск, висока температурна стабилност и ниска топлопроводимост. Обзор на постиженията в разработването на огнеупорни материали на базата на геополимери, включително и аналитичните методи за тяхното изследване е представено в [4.4]. Изследванията продължиха в сътрудничество с екипа на prof. Petrica Vizureanu, Faculty of Material Science and Engineering, “Gheorghe Assachi” Technical University of Iasi, Romania. Резултатите са част от проект “RecMine - Намалване на вредните емисии в околната среда чрез екологосъобразни технологии за рециклиране на хвост”, ФНИ КП 06-ДО-02/5 , 2022-2024 EraMin 3, Horizon Europe. Международният консорциум включва университети от пет държави (Румъния, България, Португалия, Турция, Испания), координатор на международния екип е prof. Petrica Vizureanu, а аз съм ръководител на българския екип. Проектът е приключен с много добра оценка.

С цел избор на подходящи прекурсори за получаване на геополимери са изследвани характеристиките на хвостови материали от България [4.8]. Охарактеризирани са експериментално материали от пет хвостохранилища: “Асарел Медет” АД, “Елаците Мед” АД и неактивно хвостохранилище в района на Бургас, както и летящи пепели от ТЕЦ “Бобов дол” и смесен хвостов материал от ТЕЦ “Марица изток”. Приложена е комбинация от предварително верифицирани аналитични методи за получаване на детайлна информация за състава и характеристиките на материалите. Изследваните проби съдържат сравнително високи концентрации на Al и Si ($17-21\% \text{ Al}_2\text{O}_3$; $68-53\% \text{ SiO}_2$), както и ниска концентрация на сяра ($0,02-3,5\%$ като SO_3). Изключение е смесеният хвостов материал на ТЕЦ “Марица Изток”, при който съдържанието на сяросъдържащи компоненти е над лимита за получаване на стабилни геополимери. Очаква се алумосиликатите, доказани чрез XRD, да покажат висока реактивност в алкална среда, но се наблюдават и някои по-малко реактивоспособни фази. Резултатите показват, че изследваните минни хвостове и летяща пепел могат да се използват като прекурсори за получаване на геополимери след адаптиране на технологията, за да се отчетат специфичните характеристики на суровините.

Систематично са изследвани хвост от флотация на мед-съдържаща руда от “Асарел Медет” АД, България [4.3] и летяща пепел от ТЕЦ “Бобов дол” [4.10] като прекурсори за получаване на геополимери. Изследвани са разпределението на размера на частиците, химичният и минералогичният състав, както и реактивоспособността в алкална среда, киселинността и електропроводимостта на водната суспензия. За определяне на геохимичното фазово разпределение на тежките метали е приложена последователна екстракция. Изследваните проби се характеризират с висока алкалност на водния извлек, което благоприятства процеса на геополимеризация. Съдържанието на водоразтворими сулфати ($<4\%$) е благоприятно за получаване на геополимери, но съотношението Si/Al (около 3) в

минния хвост изисква смесване с източник на активен алуминий за получаване на геополимери за строителни цели. Получените резултати показват, че подходящ източник на реактивоспособни алумосиликати са летящите пепели от ТЕЦ “Бобов дол” [4.10]. В летящите пепели е установено високо съдържание на Si (52%) и Al (21%), подходящо за геополимеризация съотношение между активен $Si/Al = 2$ и ниско съдържание на сяро-съдържащи компоненти.

Реактивоспособността в алкална среда на алумосиликатните материали е от съществено значение за разработването на технология за получаване на геополимери чрез алкално активиране, но няма стандартизирана аналитична процедура за нейната оценка. Това наложи разработването на специфична процедура за анализ, базирана на ICP-OES измерване на концентрацията на Al, Si и Ca в алкален разтвор [4.7]. Освен за определяне на реактивен силиций и алуминий, изследването беше допълнено и с данни за калций, тъй като тези компоненти допринасят за развитието на геополимерната матрица. Проследено е изменението на концентрациите на разтворените йони в 6,5 M NaOH като функция на времето на контакт между течна и твърда фаза. За разлика от подхода, обикновено описан в литературата, представящ алкалната реактивоспособност като концентрация на разтворени йони в алкалния разтвор, в това изследване тя е оценена чрез съдържанието на разтворения компонент, отнесен към kg суха проба. Това позволява, от една страна, сравнимост на данните между различни лаборатории, процедури или суровини, а от друга - дава възможност да се определи относителният дял на реактивоспособните компоненти. Получените резултати показаха, че реактивоспособността в алкална среда зависи в по-голяма степен от реакционното време, отколкото от концентрацията на разтвора на NaOH. Данните дадоха възможност за оптимизиране на количеството алкален активатор и намаляване на технологичните разходи за получаване на геополимери от български прекурсори.

Характеристиките на водните инфилтрати са още един от показателите за реактивоспособност на хвостовите материали при формирането на геополимерна матрица. Методите за определяне на pH и електрическата проводимост на изходните суровини за получаване на геополимери са валидирани чрез изследване на сертифициран референтен материал на почва за pH и електропроводимост CRM498 [7.9]. Стойността на Z-индекса е под 2 и аналитичното поведение на двата изследвани метода е оценено като задоволително. Валидираните процедури са приложени към минни отпадъци и летящи пепели от България, Румъния и Португалия. Водната суспензия от промишлени отпадъци е с pH 6-12, всички изследвани летящи пепели съдържат висока концентрация на компоненти, йонизирани във воден разтвор. Резултатите показаха, че изследваните суровини имат потенциал като прекурсори за геополимери.

Предвид приложението на получените геополимери като строителни материали, интерес представлява изследването на нивото на капсулиране на тежки метали в геополимерната матрица и съответно екологичният отпечатък на новополучените материали. Причината е, че за някои компоненти на прекурсорите в

процеса геополимеризация с алкални активатори може да се очаква образуване на химични форми с повишена разтворимост и следователно потенциален риск от замърсяване на околната среда при използването на продуктите. Приложени са два подхода: (i) изследване на съдържанието на тежки метали в остатъчната фракция след продължителен контакт с разтвор на NaOH с концентрация близка до технологичната [4.1; 4.10]; (ii) последователна екстракция съгласно BCR процедура, приложена към прекурсорите и геополимерните материали [4.6]. Установено, че след контакт с алкална основа по-голямата част от тежките метали остава в твърдата фаза на минния хвост и може да се очаква, че след геополимеризация, те ще останат фиксирани. Възможността да бъдат получени геополимери само от летяща пепел, позволи директно да се наблюдава степента на излугване на тежки метали във водна фаза. Резултатите показват 30-50% увеличение на съдържанието на тежките метали в неподвижна (фиксирана) форма. Процедура на последователна екстракция позволява да се оцени мобилността на тежки метали при различни условия на околната среда: слабокисел дъжд, аеробни и анаеробни условия [4.6]. За верифициране на последователната екстракция е използван CRM BCR 701 езерни утайки. Процедурата BCR е модифицирана чрез намаляване на теглото на пробата, но запазване на съотношението твърдо вещество-течност, както и прилагане на различни процедури за отделяне на супернатанта. Концентрацията на анализите в инфилтратите е определена чрез ICP-OES. От получените данни от последователното излугване са изчислени индекси на замърсяване и степен на капсулиране на тежките метали, като база за оценка на потенциалния екологичният отпечатък на изследваните материали. За Cr, Ni, Pb и Zn се наблюдава висока степен на капсулиране в геополимерната матрица, но Cu показва повишена мобилност в геополимерните проби, което изисква допълнителни изследвания.

Трябва да се подчертае, обаче че при дизайна на сместа от прекурсори (минен хвост и летяща пепел), освен химичните и физичните характеристики на прекурсорите, е необходимо да се вземат предвид целевите механични и микроструктурни характеристики на получавания продукт. Синтезирани са геополимерни материали, които съдържат 25 % минен хвост от “Асарел Медет” и 75 % летяща пепел от ТЕЦ “Бобов дол”, с оптимални характеристики като строителни материали [4.3]. Разработен е изчислителен алгоритъм за материален и енергиен баланс на технологията за производство на геополимери от посочените прекурсори [7.12]. Резултатите показват, че консумацията на енергия и емисиите на въглероден диоксид при промишленото производство на геополимери по разработената технология са два пъти по-ниски в сравнение със строителната керамика.

Направление 2: Разработване, оптимизиране и валидиране/верифициране на методи за химичен анализ на обекти от околната среда

В това направление са представени 12 публикации: (показател 4, публикации с номера 4.1 и 4.2) и (показател 7, 10 публикации с номера 7.5-7.7, 7.19-7.25). Общо цитати: 48.

Основна цел на изследванията в това направление е получаване на актуални данни за състоянието на обекти от околната среда, които да съответстват на съвременните тенденции при оценка на екологичния отпечатък от човешката дейност. Изследванията включват използването на биоиндикатори като средство за оценка на потенциална токсичност или замърсяване на изследваните обекти. За постигането на тези цел са комбинирани, подходящо модифицирани и валидирани различни методи за химичен анализ, които позволяват не само да се получи информация за общото съдържание на целеви замърсители, но и да са получат данни за тяхната мобилност и бионаличност.

Научните и научно-приложни приноси могат да бъдат обобщени като:

1. Разработен е аналитичен протокол за оценка на състоянието на хвостохранилище от добив на полиметална руда, който комбинира различни химични методи за анализ и биологични тестове.
2. Получени са нови данни за състава и текущото състояние на хвостовия материал, почви и води от района на хвостохранилище Тарница-Сучава, Румъния.
3. Получени са нови данни за метода на двойно изотопно разреждане при маспектрометричното определяне на живак във водни организми, които представляват интерес за метрологичните институти при изследванията на първичен метод за анализ.
4. Валидиран е йон-хроматографски метод за определяне на стандартни аниони и замърсители в природни води.

В сътрудничество с Български институт по метрология са оптимизирани и валидирани методи за анализ за оценка на химичния състав на природни води. Състоянието на високопланински езера, както и на водни организми, е чувствителен показател за нивото на глобални, регионални и локални екологични промени. Това изисква за определяне на контролирани замърсители да се прилагат методи с ниски граници на откриване, висока надеждност и точност. Резултатите са публикувани в 3 статии [7.5, 7.7, 7.25], цитирани са 5 пъти, защитена е една докторска дисертация (2022).

Установени са оптималните параметри за анализ на водни проби за едновременно определяне на осем неорганични аниони: F^- , BrO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} чрез йонна хроматография с химична супресия и кондуктометрична детекция [7.5, 7.7]. Съставен е бюджет на неопределеността и са оценени основните приноси за всеки от изучените йони в различен концентрационен обхват. Резултатите показват, че неопределеността от калибровъчната функция и повтаряемостта от измерване имат най-голям принос. От изучените аниони, тези с по-високи концентрации (Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-}) се определят с неопределеност от 1 % до 6 %, докато анионите със сравнително по-ниски концентрации (F^- , BrO_3^- , NO_2^- , Br^- и PO_4^{3-}) - с около 10 %. Демонстрирана е приложимостта на метода в реална работна среда и получените резултати са в основата на вътрешна методика и протокола от валидиране на отдел „Химични измервания и йонизиращи лъчения“, Българския институт по метрология. Извършено е начално проучване на шест високопланински езера в Пирин, България [7.25] като е определен елементния състав чрез ICP-MS и съдържанието на аниони - чрез йонна хроматография. Резултатите показваха, че концентрациите на изследваните аналити са в рамките на приетите за безопасни за водните организми нива. Трябва да се отбележи, че за реална оценка трябва да се определят и други компоненти, както и да се проследят окислително-редукционните процеси, промените в активната киселинност и наличие на компоненти в йонизирана форма.

В сътрудничество с Laboratoire national de métrologie et d'essais, Париж, Франция е направено сравнително изследване на методи за определяне на живак и негови форми в проби от морски организми като биоиндикатор за замърсяване на водните басейни. Изследвани са аналитичните характеристики на масспектрометричните техники за количествено определяне на живак в проби от водни организми: ICP-SFMS, ICP-QMS, GC-ICP-SFMS и елементен живак анализатор, с цел тяхното валидиране, включително процедурите за пробоподготовка и избор на оптимални работни условия, подходи за калибриране и оценка на неопределеността [7.6]. Получени са нови данни за метода на двойно изотопно разреждане при масспектрометричното определяне на живак във водни организми, които представляват интерес за метрологичните институти при изследванията на първичен метод за анализ.

Дългогодишната дейност на полиметална рудна мина в района на Тарница-Сучава, Румъния, е довела до огромно количество отпадъчни материали, събрани в хвостохранилища и басейни. Дейността на мината е прекратена през 2006г. и хвостохранилището е рекултивирано. Редица проучвания са показали потенциален отрицателен ефект върху околната среда, но въздействието на хвостовия материал върху околната екосистема далеч не е напълно оценено. Това провокира и изследванията в това направление. Изследванията са извършени в сътрудничество с екипа на prof. Gabi Drochioiu, Biochemistry and Toxicology group, Faculty of Chemistry, “Alexandru Ioan Cuza” University of Iasi, Romania. Те са насочени както към търсене на подходи за охарактеризиране на хвостови материали

с фокус оценка на биодостъпността на потенциални токсични за човека и околната среда замърсители, така и в търсене на подходи за третиране на замърсени почви с цел намаляване на биодостъпността на тежките метали в тях.

За оценка на екологичния отпечатък и потенциалното въздействие върху околната среда на рекултивираното хвостохранилище е разработен протокол, който комбинира различни аналитични подходи за определяне на химичния състав, както и тестове за кълняемост, в опит да се оцени способността на почвата да поддържа растежа на растенията и бионаличността и степента на усвояване на тежки метали [4.1, 7.19, 7.21]. Тестовите за кълняемост използват пшеница (*Triticum aestivum*) като биоиндикатор за оценка на степента на бионаличност на тежки метали в хвоста и дренажните води [4.1, 4.2, 7.19, 7.22, 7.23]. В района на хвостохранилището и около басейните с дренажни води са открити растения, които са се приспособили към нетипично за околната среда високи концентрации на елементите, включително тежки метали [4.1]. Този факт провокира и изследване на влиянието на различни замърсители върху растенията [4.2, 7.19]. За целта са модифицирани и верифицирани методи за химичен анализ на хвостов материал, почви, води и растения [7.20, 7.21]. Изследванията включват и предварителна оценка на някои подходи за намаляване на токсичността на почвите и хвостовия материал [7.23, 7.22, 4.2]. Оценката е базирана на биодостъпността на потенциално токсичните елементи чрез определяне на наличието на тежки метали и някои други компоненти в различни части на биоиндикатора.

Използването на биоиндикатори (семена от пшеница, както и ендемични видове за района) налага валидиране/верифициране на методите за химичен анализ. Публикация 7.20 представя резултатите от валидиране на протокола за анализ на растителни тъкани за количествено определяне на тежки метали, основан на киселинно окислително разлагане и ICP-OES определяне на концентрацията на тежките метали. Процедурата за подготовка на пробата и ICP-OES измерването са валидирани чрез анализ на сертифициран референтен материал. В допълнение, за оценка на точността на метода в концентрационния интервал на тежки метали, открити в растения от замърсения район, е приложен и метода на стандартната добавка преди предварителна обработка на пробата. Аналитичният добив е между 97 и 105%. Прецизността на пълния протокол, който включва тестове за кълняемост, разграждане на пробата и ICP-OES измервания, варира между (RSD) 4,7% за Mn и 11% за As.

Резултатите от верифициране на ICP-OES метод за определяне на тежки метали в почви и хвостов материал след киселинно окислително разлагане са представени в [7.21]. Използвани са CPM за тежки метали в почви (ERA Metals in soil certified reference material), както и методът на стандартната добавка за оценка на влиянието на матрицата от хвостовия материал. Избрани са дължини на вълните, които са подложени на възможно най-малко спектрални пречения при концентрациите на аналитите и матричните компоненти в изследваните проби. Определени са чувствителността, точността и прецизността на метода.

Постигнатите граници на откриване на метода са: As 0.80; Cu 0.29; Pb 0.29; Zn 0.30; Cd 0.11; Cr 0.09; Ni 0.02, mg kg⁻¹.

Комбинираният протокол от химични и биологични тестове [4.1] е приложен за оценка на състоянието на района около хвостохранилището чрез химичен анализ на хвостов материал, води, почви и растения. Определени са общото съдържание и обменни форми на тежки метали, активна киселинност и съдържанието на въглерод и азот. Използван е модифициран метод на последователна екстракция за определяне на геохимичното фазово разпределение на тежките метали. В резултат на изследванията е установено, че най-разпространените тежки метали в изследваните проби са Cu, Zn и Pb. Открити са и повишени концентрации на As. Резултатите от последователната екстракция показват, че до 51% от медта се задържа от аморфни и кристални железни оксиди. По-високо съдържание на олово е наблюдавано във фракцията на аморфния железен оксид. Концентрацията на тежки метали в речната вода, в която се заустват дренажните води от хвостохранилището, през сухия сезон варира от 0,13 mg/L Fe до 4,2 mg/L Zn и е под максимално допустимата концентрация в питейна вода. Високото съдържание на желязосъдържащи компоненти благоприятства процеса на естествено пречистване на водите. Възможно обяснение е в образуването на аморфен железен хидроксид, който абсорбира високи концентрации на други компоненти и се натрупва в речните утайки, в които са открити високо съдържание на Fe и тежки метали. Токсичността на почвата и бионаличността на тежки метали в хвостохранилището и околните почви бяха изследвани чрез биоиндикатор и тестове за кълняемост. Установено е, че покълналите растения върху изследваните почви натрупват повишени концентрации на тежки метали. Резултатите от моделни изследвания на влиянието на различни химични компоненти на хвоста върху биоиндикатора показаха, че арсенът значително намалява покълването на пшеничните семена, но фосфатните йони имат антагонистичен ефект, което и обяснява донякъде жизнеността на някои растения в района [7.19].

В рамките на тези изследвания са оценени и възможностите за третиране на хвостовия материал и околните почви с цел намаляване на биодостъпността на тежките метали и някои други компоненти. Резултатите показаха, че обработката на почвата с разтвори на натриева основа [7.19] и магнезиев нитрат [4.1] намалява токсичния ефект върху биоиндикатора: наблюдава се повишена кълняемост и развитие на пшеничните кълнове, както и по-ниски концентрации на тежки метали в различните части на биоиндикатора. Известно е, че комплексон III или натриев цитрат са ефективни за отстраняване на тежки метали от различни матрици чрез комплексообразуване, в изследваните проби, обаче не се наблюдаваше стимулиране растежа на кълновете и очакваната намалена токсичност на почвата [7.19]. Показано е, че въпреки ефективността на *Saccharomyces cerevisiae* (бирена мая) да свързва тежките метали, за намаляване на биодостъпността им и повишаване на ефекта на биообработката е необходим предварителен етап на третиране на почвата и хвоста чрез промиване с вода или алкални разтвори [7.23, 7.22]. Проведено е и детайлно

изследване на влиянието на водни извлеци от хвостовия материал върху биоиндикатора като модел на дренажните води от хвостохранилището и техния ефект върху растителните видове от обкръжаващата среда [4.2]. Установен е силен негативен ефект върху кълняемостта и развитието на пшеничните кълнове, поради високите концентрации на Cu, Pb и Fe, определени чрез ICP-OES и AAS.

В тези изследвания прилагането на *Triticum aestivum* L. (пшеница), тестове за кълняемост и химичен анализ на акумулирането на тежки метали в биоиндикатора, позволиха да се направи една по-реалистична оценка на биодостъпността и потенциалния токсичен ефект на замърсителите. Този подход, съчетан с определяне на химичния състав, разпределението на тежките метали в геохимичните фракции, е инструмент за оценка както на състоянието и потенциалните рискове за околната среда от хвостохранилищата, така и за първична оценка на ефективността на подходи за пречистване.

Направление 3: Охарактеризиране на аналитичното поведение на методи за химичен анализ на земеделски почви и определяне на усвоими за растенията форми на основни хранителни компоненти

Изследванията в това направление са реализирани в сътрудничество с фирма “Сембодия” ООД. Цел на тези изследвания е да се проучат и подберат методи, които да позволяват определяне на достъпни за растенията форми на K, P и S, които са агрономически калибрирани за български земеделски почви и култури. Получените резултати се прилагат в рутинната работа на лабораторията за почвен анализ на фирмата.

В това направление представям 4 публикации (№№ 7.8-7.11). По тези публикации са забелязани общо: 9 цитата. Публикация 7.11 е приета за печат 09.2025 в Plant, Soil and Environment (Q2). Защитена е една докторска дисертация (2023).

Научни и научно-приложни приноси:

- Проведено е сравнително изследване на ефективността и е оценена неопределеността на резултата от определянето на достъпен за растенията K в български земеделски почви след извличане по 5 методики и пламъкова АЕС [7.8, 7.9]. Данни за подобно изследване за български почви, не са открити в литературата.
- Оптимизирани са експерименталните условия и са изследвани аналитичните характеристики на спектрофотометричното определяне на фосфатни йони по метода на молибденовото синьо в почвен извлек в присъствие на ацетатолактатен реактив. Установено е, че нехомогенността на пробата и повтаряемостта на екстракционната процедура са факторите, които имат основен принос към неопределеността [7.10].
- За пръв път е направен опит за корелационно изследване между ацетатолактатния метод и Мехлих 1 за определяне на достъпен за растенията K и P в

български земеделски почви [7.8]. Резултатите и за двата хранителни елемента показват съвпадение в рамките на неопределеността. Изведен е математичен модел за трансфер на данни между изследваните методи. В 76 % и 60 % от случаите изчисления хранителен статус на почвата по отношение на запасеност с Р и К, съответно, съпада с експериментално определения. Трябва да се отбележи, че преизчисляването на резултатите от един към друг метод трябва да се разглежда с особено внимание, тъй като се влияе от типа и състоянието на почвата.

- В днешно време по-широкото разпространение на региони с дефицит на сяра налага оптимизиране на процедурите за изпитване на почвата, за да се увеличи тяхната достъпност за лабораториите. Предложен [7.11] е модифициран вариант на турбидиметричния метод за определяне на водоразтворими сулфати в почва след излугване с реагент CaCl_2 със следните характеристики: MLOD 5,0 mg/kg; прецизност $\text{RSD} < 3\%$; аналитичен добив $(103 \pm 18) \%$, разширена неопределеност 2,3 mg/kg $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ ($K=2$, норм.). Предложеният протокол за изпитване е евтин, бърз и достъпен, с характеристики, подходящи за оценка на водоразтворим сулфат в обработваеми почви. Резултатите показват, че в 74% от изследваните 546 почвени проби има недостиг на сяра (съдържанието на $\text{SO}_4^{2-}\text{-S}$ е по-малко от 10 mg/kg, а индексът на наличност < 6.0). Достъпността на лабораторния анализ за по-широка група от земеделски производители би могло да допринесе за ефективни програми за торене, тъй като иновативните технологии за блендиране на торове се основават на адекватна оценка на бионаличността на сяра в обработваемите почви.

Направление 4: Разработване, оптимизиране и верифициране/валидиране на аналитични методи и тяхното приложение за изследване на обекти от човешката дейност

а) оптимизиране и валидиране на SEM/EDS метод за идентифициране на следи от барутни изгаряния

Изследванията са в сътрудничество с Forensic Agency of Kosovo и са защитени в една докторска дисертация (2023). Резултатите са представени в 2 публикации (№№ 7.1 и 7.2) в списания с ранг Q2 и са цитирани общо 12 пъти.

За пръв път е изучено влиянието на работните параметри и е валидиран SEM/EDS метод за определяне на елементния състав на следи от изгаряне на неорганични барути (GSR) от инциденти с огнестрелно оръжие в Република Косово [7.1]. Въз основа на получените резултати е разработена база данни за елементния състав на характерни за GSR частици. Базата данни позволява да бъдат идентифицирани новопоявили се на регионалния пазар оръжия. Валидираният метод се прилага в рутинната дейност на лабораторията, Forensic Agency of Kosovo.

Устойчивостта на GSR частици, идентифицирани чрез SEM/EDS, върху специфична повърхност на ръката на стрелец, използвал огнестрелни оръжия от

наказателни дела в Р Косово, е оценена от като функция от времето на вземане на проба, броя на изстрелите и калибъра на използваното оръжие [7.2]. Получените данни са основа за преразглеждане на работния протокол за вземане на проби от GSR в Република Косово.

б) подобряване на аналитичния контрол в индустриални производства

Изследванията са в сътрудничество с екипа на prof. Fatos Rexhepi, University of Mitrovica, Kosovo. Публикации 7.3 и 7.4, цитирани 6 пъти.

Акриламидът е невротоксин, който се среща в термично обработени храни, особено в картофени чипсове, хляб и кафе и подлежи на контрол от регулаторните органи. Разработен е метод за количествен анализ на акриламид в проби от картофени чипсове чрез FTIR-ATR спектроскопска техника в комбинация с многофакторно калибриране [7.3]. Калибрирането и валидирането на метода е извършено с LC/MS-MS метод. Демонстрирано е, че техниката FTIR-ATR спектрометрия, комбинирана с подходящ PLSR модел, може да се използва за мониторинг на съдържанието на акриламид в търговски продукти, като основното предимство е по-ниска цена, простота, бързина и минимална подготовка на пробите. Предложената методология е в съответствие с концепциите на зелената аналитична химия. Основното ограничение е силният матричен ефект, което налага калибриране за всяка матрица. Методът се прилага в заводската лаборатория на компания в Косово.

Изследван е процесът на окисление, индуциран от термична обработка на растителни ядливи масла, чрез комбинация от титриметрични методи, UV-Vis и FTIR спектрометрични техники [7.4]. Изведена е хипотеза за механизма на процеса на окисление въз основа на IR спектрални данни и е демонстрирано, че FTIR спектрометрия е подходящ инструмент за проследяване на процесите и оценка на степента на окисление на липиди в най-ранните фази на термично разграждане на изследваните слънчогледово, царевично и маслинено олио. Получените данни показват, че царевичното олио е с най-висока термична устойчивост от изследваните масла.

в) подобряване на технологии за рециклиране и валоризация на отпадъци

В сътрудничество с екип на prof. Subaer, National University of Makassar, Indonesia са проведени изследвания върху възможностите за утилизирание на биоотпадъци от широко разпространени в района плодове, като при това получените материали да имат ефективно действие под слънчева светлина без допълнителни източници на енергия. Представлени са в две публикации №№ 7.17 и 7.18 в списания с SJR, цитирани са 25 пъти.

Синтезирани са сребърни наночастици (AgNPs) с биоредуктор воден екстракт от плода на папая (Carica papaya) [7.17]. Получените наночастици показват селективен отклик към Hg(II) йони и са потенциален химичен фотометричен сензор.

За първи път използван метод на зелена химия за синтезиране на медни наночастици (Cu-NPs), използвайки CuSO_4 като прекурсор и екстракт от кори на червен драконов плод (*Hylocereus costaricensis*) като биоредуктор [7.18]. Получените Cu-NPs показват ефективност като фотокатализатори за разграждане на багрила в текстилни отпадъчни води при естествена светлина.

При дърводобив на тополи в района на Западен Казахстан се генерират голямо количество неизползвани отпадъци (кора, клони, дървесина), които могат да се бъдат валоризирани чрез разработването на технологии за получаване на биологично активни вещества [7.16]. Определен е качествения състав на екстракти от различни части от топола, както и от отпадъци от дърводобива. Резултатите показват, че екстрактът от отпадъци от преработка на топола съдържа високи концентрации на флавоноиди, танини, сапонини, аминокиселини и полизахариди. Установени са оптималните условия за екстракция и да получени данни за влиянието на екстракт от балсамова топола върху физиологичните и биологичните параметри на семената от соя, краставица и захарно цвекло.

В сътрудничество с екипа на проф. prof. Vitalij Savinkin, “Manash Kozijbaev” University of Petropavlovsk, Kazakhstan. [7.14, 7.15] са проведени изследвания върху влиянието на фазовия състав на материала при рециклиране на компоненти, подложени на термично и механично натоварване. Изследванията са представени в 2 статии с 9 цитата.

Рециклирането на лопатките на парни турбини чрез лазерно-плазмено третиране представлява рационален подход за подобряване на характеристиките и намаляване на разходите за процеса. Фазовият състав на възстановения материал определя издръжливостта на рециклираните части. Проведено е детайлно изследване на фазовата структура на лопатка на турбина, възстановена чрез лазерно-плазмено отлагане на Al_2O_3 [7.15]. Изследвани са конструкцията, технологичните параметри и критериите, които контролират процеса на формиране на оптимална фазова структура на материал с високи механични свойства и повишена издръжливост [7.14]. Оптималните технологични параметри на процеса на лазерно плазмено възстановяване са установени емпирично, което позволява разработването на технологичен подход за оптимизация на фазовия състав на рециклирания материал в съответствие със състава на основния материал.