ПРЕВОД НА РЕЗЮМЕТАТА ОТ ПУБЛИКАЦИИТЕ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРСА ЗА ДОЦЕНТ
на
гл. ас. д-р Ралица Младенова

1. ***Mladenova R.B****., Solakov N.Y., Loginovska K.K. Evaluation of gamma irradiation effects on antioxidant capacity of propolis. Applied Radiation and Isotopes 207, 111254, 2024.*
   [Съответства на В1]

Abstract: The irradiation effect on antioxidant potential and content of phenolic compounds of propolis ethanoic extracts were studied. It was found that gamma treatment of samples with 2 and 10 kGy had a weak decreasing effect on the total phenolic content (TPC), while no change was observed in the propolis irradiated with 5 kGy. The antiradical activity of extracts was assessed by the DPPH free radical scavenging activity evaluated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. The EPR results were in agreement with TPC. Some main phenolic compounds of the studied non-irradiated and irradiated samples were identified and compared by ultra-high performance liquid chromatography (UHPLC).

Оценяване на ефектите от гама облъчване върху антиоксидантния капацитет на прополис

Резюме: Ефектите на облъчването върху антиоксидантния потенциал и върху съдържанието на фенолни вещества в етанолови екстракти на прополис бяха изследвани. Установено е, че гама третирането на проби с 2 и 10 kGy има слаб понижаващ ефект върху общото фенолно съдържание (ОФС), докато при облъчения прополис с 5 kGy не се наблюдава промяна. Антирадикаловата активност на екстрактите беше оценена чрез DPPH радикал улавящата активност посредством електронен парамагнитен резонанс спектроскопия (ЕПР). ЕПР резултатите са в съгласие с ОФС. Идентифицирани са някои основни фенолни съединения на изследваните необлъчени и облъчени проби и са сравнени посредством ултра високо ефективна течна хроматография (УВЕТХ).

2. ***Mladenova R****., Aleksieva K., Taneva S, Sabotinov O., Teneva D., EPR characterization of the gamma irradiation effect on antiradical activity and free radicals generation of dried rosehip (Rosa canina L.) seeds****.*** *Journal of Food Measurement and Characterization 18 (1), 529-537, 2024.*
   [Съответства на В2]

Abstract: Rosehip seeds (RS) are rich in important dietary antioxidants such as polyphenolic substances, vitamins and carotenoids. In the present study dried RS samples were exposed to gamma-irradiation at doses of 10 and 25 kGy. Free radicals, induced in seeds by ionizing rays and their time stability were investigated. Electron Paramagnetic Resonance (EPR) study revealed that carbon-centered radicals from the cellulose are generated in the samples irradiated by both doses, in addition spectrum, attributed to starch free radicals was observed at 25 kGy irradiated seeds. The EPR signals were reduced significantly for 120 days after treatment. The effect of irradiation on antiradical activity of rosehip defatted seed extracts was evaluated using the stable free radical 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH). The results show that free radical scavenging activity increased in irradiated rosehip seeds samples with approximately 19% compared to that of untreated seeds. For evaluation of antiradical activity of the sample extracts before and after irradiation the IC_{50} as well as Trolox Equivalent Antioxidant Capacity (TEAC) value were calculated.

ЕПР характеризиране на ефекта на гама облъчване върху антирадикаловата активност и генерирането на свободни радикали в семки на изсушена шипка (*Rosa canina L.*)

Резюме: Семената от шипка (СШ) са богати на важни диетични антиоксиданти като полифенолни вещества, витамини и каротеноиди. В настоящото изследване изсушени проби от СШ бяха изложени на гама-облъчване при дози от 10 и 25 kGy. Бяха изследвани свободните радикали, индуцирани в семената от йонизиращо лъчение, както и тяхната стабилност във времето. Изследването с електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) разкри, че в пробите облъчени и с двете дози се генерират въглерод-центрирани радикали от целулозата, в допълнение беше наблюдаван спектър в облъчени с 25 kGy семки, приписан на свободни радикали от нишестето. ЕПР сигналите значително намаляха за 120 дни след третирането. Ефектът от облъчването върху антирадикаловата активност на екстракти от обезмаслени семки от шипка беше оценен с помощта на стабилния свободен радикал 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH). Резултатите показват, че активността на улавяне на свободните радикали нараства в облъчени проби от семки на шипка с приблизително 19% в сравнение с тази на нетретираните семки. За оценяване на антирадикаловата активност преди и след облъчване на екстракти от пробите бяха изчислени IC_{50}, както и антиоксидантния капацитет спрямо Тролокс еквивалент (АКТЕ).

3. *Kaneva N., Bojinova A., **Mladenova R.**, Kolev H., Stefanov B., Synthesis of Ag-modified TiO_2 sol-gel films and its application as photocatalysts for methylene blue degradation. Journal of Chemical Technology and Metallurgy 59(3), 569-574, 2024.*
   [Съответства на Г1]

Abstract: In the study, the photocatalytic activity of TiO_2 films that are created by dip-coating from a sol that contained titanium (IV) isopropoxide, monoethanolamine, and 2-methoxyethanol is demonstrated. Through photo-fixation of Ag (I) ions with varied concentration (10^{-2} - 10^{-4} M) in the water phase under UV illumination, the films are subsequently surface-modified with Ag co-catalyst layers. Scanning Electron Microscopy (SEM), X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ultraviolet-Visible (UV) Spectroscopy, and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques are used to physically characterize the samples. Results reveal that the modification of the cocatalyst had no impact on the thickness and porosity of the films. In addition, the study shows that the modified TiO_2 films had increased photocatalytic activity. All the characterization methods used have shown the formation of surface - bound Ag (I) species and metallic silver nanoclusters. By measuring the Methylene Blue (MB) dye degradation under UV light illumination, as - prepared and Ag -modified TiO_2 films are evaluated for their photocatalytic activity, and the impact of the silver precursor concentration during photo-fixation is investigated. The highest catalytic activity is seen for films that have been modified at a concentration of Ag (I) of 10^{-2} M. Ordered from highest to lowest, the MB photodegradation rate constants are TiO_2 < TiO_2 /Ag, 10^{-4} < TiO_2 /Ag, 10^{-3} < TiO_2 / Ag, 10^{-2}.

Синтез на зол-гел филми на Ag-модифициран TiO_2 и приложението му като фотокатализатор за разграждане на метиленово синьо

Резюме: В изследването е демонстрирана фотокаталитичната активност на филми от TiO_2, които са получени чрез нанасяне на покритие от зол, който съдържа титанов (IV) изопропоксид, моноетаноламин и 2-метоксиетанол. Чрез фотофиксация на Ag (I) йони с различна концентрация (10^{-2} - 10^{-4} M) във водна фаза при УВ осветяване, филмите впоследствие са повърхностно модифицирани със слоеве Ag съкатализатор. Сканираща електронна микроскопия (SEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), ултравиолетова-видима (UV) спектроскопия и електронен парамагнитен резонанс (EPR) техники са използвани за физичното характеризиране на пробите. Резултатите показват, че модификацията на съкатализатора не оказва влияние върху дебелината и порьозността на филмите. В допълнение, проучването показва, че филмите на модифициран TiO_2 имат повишена фотокаталитична активност. Всички използвани методи за характеризиране са показали образуването на повърхностно свързани Ag (I) частици и метални сребърни наноклъстери. Чрез измерване на разграждането на багрилото метиленово синьо (МС) под ултравиолетова светлина, като приготвения и Ag-модифицирания филми TiO_2 са оценени за тяхната фотокаталитична активност и е изследвано влиянието на концентрацията на сребърния прекурсор по време на фотофиксация. Най-високата каталитична активност се наблюдава при филми, които са били модифицирани при концентрация на Ag (I) от 10^{-2} М. Подредени от най-високата до най-ниската, скоростните константи на фоторазграждане на МС са TiO_2 < TiO_2 /Ag, 10^{-4} < TiO_2 /Ag, 10^{-3} < TiO_2 /Ag, 10^{-2}.

4. *Ivanova D., **Mladenova R.**, Kolev H., Kaneva N., Effect of ultraviolet illumination on the fixation of silver ions on zinc oxide films and their photocatalytic efficiency. Catalysts 13(7), 1121, 2023.*
   [Съответства на Г2]

Abstract: This study focuses on the fabrication and characterization of nanostructured zinc oxide films deposited on glass substrates using sol–gel dip-coating methods. The thin films are functionalized with silver ions at various Ag+ concentrations (10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} M) through room temperature ion fixation process with and without ultraviolet (UV) illumination. Physicochemical characterization techniques, such as employing Scanning Electron Microscopy with Energy-dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX), X-ray Diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Ultraviolet– Visible Spectroscopy and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) techniques. The SEM-EDX and XRD confirmed a characteristic ganglia-like structure with a hexagonal crystalline structure. The photocatalytic performance and available surface area of the pure and Ag films are investigated in the removal of methylene blue dye under UV and visible light illumination and in darkness. It is observed that the photocatalytic activity increases proportionally to the Ag^{+} ion concentration: ZnO < Ag(10^{-4} M)/ZnO, < Ag(10^{-3} M)/ZnO < Ag(10^{-2} M)/ZnO. Moreover, the catalysts modified under UV illumination during the fixation treatment (Ag-UV/ZnO) exhibited a higher photocatalytic efficiency and degraded the dye in comparison with those without a light source (Ag/ZnO). The experimental results are confirmed using total organic carbon (TOC) analysis. The optimal silver concentration (10^{-2} M) is established, which shows the highest photocatalytic efficiency (in both cases of ion fixation treatment). The results can be used as a guideline for the development of co-catalyst-functionalized semiconductor photocatalysts.

Ефект на ултравиолетово осветяване върху фиксирането на сребърни йони върху филми на цинков оксид и тяхната фотокаталитична ефективност

Резюме: Това изследване е фокусирано върху производството и характеризирането на филми от наноструктуриран цинков оксид, отложени върху стъклени подложки по зол-гел метод с нанасяне, чрез потапяне. Тънките филми са функционализирани със сребърни йони при различни концентрации на Ag^{+} (10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} M) при процес на йонна фиксация със и без ултравиолетово (УВ) осветяване при стайна температура. Бяха използвани физикохимични характеризиращи техники, такива като сканираща електронна микроскопия с енергийно-дисперсионна рентгенова спектроскопия (SEM-EDX), рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), ултравиолетова–видима спектроскопия и електронен парамагнитен резонанс (EPR). SEM-EDX и XRD потвърдиха характерната подобна на ганглии структура с шестоъгълна кристална структура. Фотокаталитичното представяне и наличната повърхностна площ на

чистите и Ag филми са изследвани при отстраняване на багрилото метиленово синьо при осветяване с УВ и видима светлина, и на тъмно. Беше наблюдавано, че фотокаталитичната активност нараства пропорционално на концентрация на Ag^+ йони: ZnO < Ag(10^{-4} M)/ZnO, < Ag(10^{-3} M)/ZnO < Ag(10^{-2} M)/ZnO. Освен това, катализаторите модифицирани при УВ осветяване по време на фиксиращата обработка (Ag-UV/ZnO) показват по-висока фотокаталитична ефективност и разграждат багрилото в сравнение с тези без източник на светлина (Ag/ZnO). Експерименталните резултати са потвърдени чрез анализ на общия органичен въглерод (TOC). Установена е оптималната концентрация на среброто (10^{-2} M), която показва най-висока фотокаталитична ефективност (и в двата случая на третиране с йонна фиксация). Резултатите могат да бъдат използвани като насока за развитие на полупроводникови фотокатализатори, функционализирани със съкатализатор.

5. ***Mladenova R.B.**, Solakov N.Y., Loginovska K.K., Irradiation effects on phenolic content in Bulgarian honey bee products and correlation to the antioxidant activity. Radiochimica Acta 111(7), 583-588, 2023.*
   [Съответства на В3]

Abstract: Bee pollen and bee bread are considered for a good source of nourishing and polyphenol substances which may act as powerful antioxidants. Some main phenolic compounds of studied non-irradiated and irradiated samples were identified and compared by high performance liquid chromatography (HPLC). The effects of irradiation treatment of bee pollen and bee bread on their phenolic content were studied. For this purpose, the samples were γ-irradiated with 2, 5, 10 and 20 kGy. The results show that the ionizing radiation affect phenolic content of analyzed samples depends on the dose and the chemical composition of honey bee product. The identified phenolic substances and changes in their amount after irradiation were related to free radical scavenging activity (FRSA) of studied samples. FRSA of bee pollen and bee bread were determined by electron paramagnetic resonance (EPR). Gamma treatment with 5 kGy has a positive effect on antioxidant potential at both honey bee products.

Ефекти на облъчването върху фенолното съдържание в български пчелни продукти и връзка с антиоксидантната активност

Резюме: Пчелният прашец и пчелният хляб се считат за добър източник на подхранващи и полифенолни вещества, които могат да действат като мощни антиоксиданти. Някои основни фенолни съединенията на изследваните необлъчени и облъчени проби бяха идентифицирани и сравнени посредством високо ефективна течна хроматография (ВЕТХ). Бяха проучени ефектите на радиационно третиране на пчелен прашец и пчелен хляб върху тяхното фенолно съдържание. За целта пробите бяха γ-облъчени с 2, 5, 10 и 20 kGy. Резултатите показват, че йонизиращата радиация влияе на фенолното съдържание на анализираните проби в зависимост от дозата и химичния състав на пчелния продукт.

Идентифицираните фенолни вещества и промените в тяхното количество след облъчване бяха отнесени към активността на улавяне на свободните радикали (АУСР) на изследваните проби. АУСР на пчелен прашец и пчелен хляб бяха определени чрез електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). Гама третиране с 5 kGy има положителен ефект върху антиоксидантния потенциал и при двата пчелни продукта.

6. *Momchilova S., Kazakova A., Taneva S, Aleksieva K., **Mladenova R.**, Karakirova Y., Petkova Z., Kamenova-Nacheva M., Teneva D., Denev P., Effect of Gamma Irradiation on Fat Content, Fatty Acids, Antioxidants and Oxidative Stability of Almonds, and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) Study of Treated Nuts, Molecules 28, 1439, 2023.*
   [Съответства на Г3]

Abstract: Gamma irradiation has been applied as an efficient and inexpensive method for the sterilization of nuts for years. However, along with the benefits of such treatment, negative effects are possible because of the formation of reactive oxygen species with a toxic effect on important biologically active substances. Because of the scarce and contradictory information in the literature about gamma-irradiated almonds, the aim of our work was the examination of the lipid changes, antioxidant activity, and oxidative stability of almonds treated by 10 and 25 kGy gamma rays, as well as changes in intensity of the EPR spectra as an indicator for the stability of radiation-induced free radicals. The results revealed no significant differences in the EPR spectra of almonds treated at 10 and 25 kGy doses, neither in their intensity nor in kinetic behaviour. The EPR signals decayed exponentially over 250 days, with a decreasing of central line by 90%, with satellite lines by about 73%. No significant changes in the fat content, fatty acids composition, and acid value of irradiated almonds were observed. However, the amount of (alpha)tocopherols decreased from 292 to 175 mg/kg, whereas the conjugated dienes and trienes increased, K_{232} from 1.3 to 3 and K_{268} from 0.04 to 0.15, respectively, with the increasing of irradiation dose. The same was observed for total polyphenols in defatted almonds (1374 to 1520 mg/100 g), where in vitro antioxidant activity determined by ORAC and HORAC methods increased from 100 to 156 μmol TE/g and from 61 to 86 μmol GAE/g, respectively. The oxidative stability of oil decreased from 6 to 4 h at 120 °C and from 24.6 to 18.6 h at 100 °C (measured by Rancimat equipment). The kinetic parameters characterizing the oxidative stability of oil from 10 kGy irradiated almonds were studied before and after addition of different concentrations of ascorbyl palmitate as a synergist of tocopherols. Its effectiveness was concentration-dependent, and 0.75 mM ensured the same induction period as that of non-irradiated nut oil. Further enrichment with alpha-tocopherol in equimolar ratio with palmitate did not improve the oil stability. In conclusion, gamma irradiation is an appropriate method for the treatment of almonds without significant changes in fat content and fatty acids composition. The decreasing of oxidative stability after higher irradiation could be prevented by the addition of ascorbyl palmitate.

Ефект на гама облъчването върху съдържанието на мазнини, мастни киселини, антиоксиданти и окислителната стабилност на бадеми и изследване с електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) на третирани ядки

Резюме: Гама облъчването се прилага като ефикасен и евтин метод за стерилизация на ядки в продължение на години. Въпреки това, заедно с ползите от такова третиране са възможни отрицателни ефекти, поради образуването на реактивни кислородни частици с токсичен ефект върху важни биологично активни вещества. Поради оскъдната и противоречива информация в литературата за гама-облъчени бадеми, целта на нашата работа беше изследването на липидните промени, антиоксидантната активност и окислителна стабилност на бадеми, третирани с 10 и 25 kGy гама лъчи, както и промените в интензитета на ЕПР спектрите като индикатор за стабилността на радиационно индуцираните свободни радикали. Резултатите показват незначителни разлики в ЕПР спектрите на бадеми третирани с дози от 10 и 25 kGy, нито в техния интензитет, нито в кинетично поведение. ЕПР сигналите затихват експоненциално за 250 дни, с намаляване на централната линия с 90%, а на сателитните линии с около 73%. Бяха наблюдавани незначителни промени в мастното съдържанието, състава на мастните киселини и киселинното число на облъчени бадеми. Въпреки това, количеството на (алфа)токофероли намалява от 292 до 175 мг/kг, докато на спрегнатите диени и триени се повишава, K_{232} от 1.3 на 3 и K_{268} съответно от 0.04 на 0.15 с увеличаване на дозата на облъчване. Същото се наблюдава и за общото полифенолно съдържание в обезмаслените бадеми (1374 до 1520 мг/100 гр), където in vitro антиоксидантна активност определена чрез методите на ORAC и HORAC нараства от 100 на 156 μmol TE/g и съответно, от 61 на 86 μmol GAE/g,. Окислителната стабилност на маслото намалява от 6 на 4 часа при 120 ˚C и от 24.6 до 18.6 часа при 100˚C (измерено с апаратура Rancimat). Кинетичните параметри, характеризиращи окислителната стабилност на масло от бадеми облъчени с 10 kGy беше изследвана преди и след добавянето на различни концентрации от аскорбил палмитат като синергист на токоферолите. Неговата ефективност беше зависима от концентрацията и 0.75 mM осигурява същия период на индукция като този на необлъченото масло от ядки. По-нататъшното обогатяване с алфа-токоферол в еквимоларно съотношение с палмитата не подобрява стабилността на маслото. В заключение, гама облъчването е подходящ метод за третиране на бадеми без значителни промени в мастното съдържанието и състава на мастните киселини. Намаляването на окислителната стабилност след по-голямо облъчване може да бъде предотвратено чрез добавяне на аскорбил палмитат.

*7. Karakirova Y., **Mladenova R.**, An EPR study of gamma irradiated mixed materials based on sucrose for dosimetric purposes. Radiation Physics and Chemistry 197, 110218, 2022.*
[Съответства на Г4]

Abstract: Since the recent past it was known that sucrose showed some good results as dosimeter using Electron Paramagnetic Resonance (EPR) technique. However, there is still considerable interest in improving its accuracy and precision as well as in developing new systems with improved characteristics. In view of this fact, materials consisting of mixture at two different ratios (70:30 and 50:50%) between sucrose and ascorbic acid, sucrose and cysteine and sucrose and diphenylamine were studied by EPR spectroscopy. The obtained new materials were irradiated by γ-rays having doses varying from 0.5 up to 20 kGy. Before irradiation no EPR spectra were recorded. After irradiation complex EPR spectra with dominants of the sucrose spectrum in them were observed. The influence of the instrumental settings on the EPR signal intensity was reported. It was found out that the dose response of sucrose has linear dependence up to 20 kGy. The dose response of the new materials is compared with those in case of sucrose. The results showed that the addition of ascorbic acid, cysteine and diphenylamine to sucrose were leading to decrease in its sensitivity, but the EPR dose response remains unchanged. It was supposed that the decrease in the sensitivity was probably due to the antiradical activity of the added substances. To check this assumption the 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) free radical scavenging activity (FRSA) of the used substances was studied. It was concluded that these mixed materials can be used for dosimetric purposes, however they have lower sensitivity compared to sucrose.

ЕПР изследване на гама облъчени смесени материали на базата на захароза за дозиметрични цели

Резюме: Известно е от близкото минало, че захарозата показва някои добри резултати като дозиметър, използвайки техниката на електронен парамагнитен резонанс (ЕПР). Въпреки това все още има значителен интерес към подобряване на неговата точност и прецизност, както и към разработване на нови системи с подобрени характеристики. С оглед на този факт, материали, съдържащи смес в две различни съотношения (70:30 и 50:50%) между захароза и аскорбинова киселина, захароза и цистеин и захароза и дифениламин, бяха изследвани чрез ЕПР спектроскопия. Получените нови материали бяха облъчени с γ-лъчи в дози от 0.5 до 20 kGy. Преди облъчване не бяха регистрирани ЕПР спектри. След облъчване се наблюдават сложни ЕПР спектри, в които доминира спектъра на захароза. Беше изследвано влиянието на инструменталните параметри върху интензитета на ЕПР сигнала. Беше установено, че дозовият отклик на захарозата има линейна зависимост при 20 kGy. Откликът на дозата на новите материали е сравнен с този в случай на захароза. Резултатите показват, че добавянето на аскорбинова киселина, цистеин и дифениламин към захарозата води до намаляване на нейната чувствителност, но ЕПР откликът на дозата остава непроменен. Предполага се, че намаляването на чувствителността вероятно се дължи на антирадикаловата активност на добавените вещества. За да се провери това предположение, беше изследвана активността на улавяне на свободните радикали (FRSA) спрямо 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил (DPPH) на

използваните вещества. Беше заключено, че тези смесени материали би могло да се използват за дозиметрични цели, обаче те имат по-ниска чувствителност в сравнение със захарозата.

8. *Dimitrov O., Stambolova I., Babeva T., Lazarova K., Avdeev G., Shipochka M.,* ***Mladenova R****., Simeonova S. High intensity orange-red emission of chemically deposited* Sm^{3+}*-doped* ZrO_2 *thin films - Beneficial effects of host and dopant. Journal of Materials Research and Technology 18, 3026-3034, 2022.*
   [Съответства на Г5]

Abstract: Samarium doped (0.5-5 at.%) ZrO_2 films with high surface and optical quality were obtained by sol-gel method using inorganic zirconium precursor. The morphology and roughness of the samples were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). A phase transition following the doping with Sm^{3+} ions was registered by the X-ray diffraction (XRD) method, leading to stabilization of the tetragonal ZrO_2 phase. Optical parameters such as refractive index and extinction coefficient were determined for each sample. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) revealed the presence of carbon impurities as well as a shift of the valence band (VB) edge to lower binding energies with the increase of the dopant level. The electron paramagnetic resonance (EPR) proved the presence of oxygen vacancies and other defects (Zr^{3+}, T-centers) in the structure of the films which prompted photoluminescence (PL) in the material. The emission spectra of the pure ZrO_2 and Sm-doped samples revealed the beneficial effect of the host matrix, capable of boosting the characteristic orange-red emission of the Sm^{3+} ions. The obtained films have very high ratio of acceptor/donor emission intensity ($I_a/ I_d = 25$) making them promising candidates for applications in the field of photonics, including in the development of white LEDs.

Високо интензивна оранжево-червена емисия на химически отложени Sm^{3+}дотирани тънки филми – Полезни ефекти на приемника и добавката

Резюме: Филми ZrO_2 дотирани със самарий (0.5-5 at.%) с високо повърхностно и оптично качество бяха получени по зол-гел метод с използване на неорганичен циркониев прекурсор. Морфологията и грапавостта на пробите е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM) и атомно-силова микроскопия (AFM). Фазов преход след дотиране с Sm^{3+} йони се регистрира по метода на рентгеновата дифракция (XRD), което води до стабилизиране на тетрагоналната фаза на ZrO_2. За всяка проба бяха определени оптични параметри като индекс на пречупване и коефициент на екстинкция. Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия (XPS) разкри наличието на въглеродни примеси, както и изместване на ръба на валентната зона (VB) към по-ниски свързващи енергии с увеличаване на нивото на добавката. Електронният парамагнитен резонанс (EPR) доказва наличието на кислородни ваканции и други дефекти (Zr^{3+}, Т-центрове) в структурата на

филмите, които предизвикват фотолуминесценция (PL) в материала. Емисионните спектри на чистия ZrO_2 и проби дотирани с Sm, разкриват благоприятния ефект на приемната матрица, способна да усили характерното оранжево-червено излъчване на Sm^{3+} йоните. Получените филми имат много високо съотношение на интензитета на емисиите на акцептор/донор (I_a/I_d = 25), което ги прави обещаващи кандидати за приложения в областта на фотониката, включително в разработването на бели светодиоди.

9. *Stoyanova D., Stambolova I., Blaskov V., Georgieva P, Shipochka M., Zaharieva K., Dimitrov O., Markov P., Dyakova V., Kostova Y.,* ***Mladenova R****., Tzvetkov G., Boshkova N., Boshkov N., Modified Approach Using Mentha arvensis in the Synthesis of ZnO Nanoparticles—Textural, Structural, and Photocatalytic Properties. Applied Sciences 12(3), 1096, 2022.*
   [Съответства на Г6]

Abstract: Zinc oxide arouses considerable interest since it has many applications—in microelectronics, environmental decontaminations, biomedicine, photocatalysis, corrosion, etc. The present investigation describes the green synthesis of nanosized ZnO particles using a low-cost, ecologically friendly approach compared to the classical methods, which are aimed at limiting their harmful effects on the environment. In this study, ZnO nanoparticles were prepared using an extract of Mentha arvensis (MA) leaves as a stabilizing/reducing agent, followed by hydrothermal treatment at 180 °C. The resulting powder samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) phase analysis, infrared spectroscopy (IRS), scanning electron microscopy (SEM), and electron paramagnetic resonance (EPR). The specific surface area and pore size distribution were measured by the Brunauer–Emmett–Taylor (BET) method. Electronic paramagnetic resonance spectra were recorded at room temperature and at 123 K by a JEOL JES-FA 100 EPR spectrometer. The intensity of the bands within the range of 400–1700 cm^{-1} for biosynthesized ZnO (BS-Zn) powders decreased with the increase in the Mentha arvensis extract concentration. Upon increasing the plant extract concentration, the relative proportion of mesopores in the BS-Zn samples also increased. It was established that the photocatalytic performance of the biosynthesized powders was dependent on the MA concentration in the precursor solution. According to EPR and PL analyses, it was proved that there was a presence of singly ionized oxygen vacancies (V_0^+) and zinc interstitials (Zn_i). The use of the plant extract led to changes in the morphology, phase composition, and structure of the ZnO particles, which were responsible for the increased photocatalytic rate of discoloration of Malachite Green dye.

Модифициран подход използващ *Mentha arvensis* в синтеза на наночастици ZnO - текстурни, структурни и фотокаталитични свойства

Резюме: Цинковият оксид предизвиква значителен интерес, тъй като има много приложения - в микроелектрониката, пречистване на околната среда, биомедицина,

фотокатализа и т.н. Настоящото изследване описва зеления синтез на наноразмерни наночастици ZnO използвайки евтин и екологичен подход в сравнение с класическите методи, които са насочени към ограничаване на вредното им въздействие върху заобикалящата среда. В това проучване наночастиците ZnO бяха получени използвайки екстракт от листа на Mentha arvensis (MA) като стабилизиращ/редуциращ агент, последвано от хидротермично третиране при 180 $^{\circ}$C. Получените прахообразни проби бяха характеризирани чрез фазов анализ с рентгенова дифракция (XRD), инфрачервена спектроскопия (IRS), сканираща електронна микроскопия (SEM) и електронен парамагнитен резонанс (EPR). Специфичната повърхностна площ и разпределението на размера на порите бяха измерени по метода на Brunauer-Emmett-Taylor (BET). Електронен парамагнитен резонанс спектрите бяха регистрирани при стайна температура и при 123 K на JEOL JES-FA 100 EPR спектрометър. Интензитетът на ивиците в диапазона 400–1700 cm^{-1} за прахови проби биосинтезиран ZnO (BS-Zn) намалява с увеличаването на концентрацията на екстракта от Mentha arvensis. При увеличаване на концентрацията на растителния екстракт, относителният дял на мезопорите в пробите BS-Zn също нараства. Беше установено, че фотокаталитичните характеристики на биосинтезираните прахове са зависими от концентрацията на MA в прекурсорния разтвор. Според EPR и PL анализите беше доказано, че има наличие на единично йонизирани кислородни ваканции (V_0^+) и между атомен цинк (Zn_i). Използването на растителния екстракт води до промени в морфологията, фазовия състав, и структурата на частиците ZnO, които са отговорни за повишената фотокаталитична скорост на обезцветяване на багрилото малахитово зелено.

10. ***Mladenova R.B.**, Aleksieva K.I., Solakov N.Y., Loginovska K.K., Effects of gamma irradiation on free radical components, phenolic content and antioxidant activity of beebread, Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences 75(5), 672-679, 2022.*
    [Съответства на B4]

Abstract: Antiradical activity and free radicals before and after gamma-treatment of beebread were investigated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. A narrow signal the intensity of which increased with the dose was assigned to O-centred free radicals induced by gamma rays. They are stable for 120 days after irradiation. The irradiation effect on antioxidant potential and content of phenolic compounds were studied. It was found that total phenolic and flavonoid content values increased after beebread irradiation depending on the dose. The antiradical activity of extracts was assessed by the DPPH free radical scavenging activity. The EPR study showed that it increased after irradiation with 5 kGy (27%) and 20 kGy (19%), while the slight decreasing (6%) was observed after irradiation at 10 kGy.

Ефекти на гама облъчването върху свободните радикалови компоненти, фенолното съдържание и антиоксидантна активност на пчелен хляб

Резюме: Антирадикаловата активност и свободните радикали преди и след гама-третиране на пчелен хляб са изследвани чрез електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) спектроскопия. Тесен сигнал индуциран от гама лъчи, чийто интензитет нараства с дозата е приписан на О-центрирани свободни радикали,. Те са стабилни за 120 дни след облъчването. Ефектът на облъчване върху антиоксидантния потенциал и съдържанието на фенолни съединения бяха изследвани. Установено е, че стойностите на общото фенолно и флавоноидно съдържание нарастват след облъчване на пчелен хляб в зависимост от дозата. Антирадикаловата активност на екстрактите беше оценена чрез радикал улавящата активност спрямо DPPH радикали. ЕПР изследването показа, че тя нараства след облъчване с 5 kGy (27%) и 20 kGy (19%), докато леко намаляване (6%) се наблюдаваше след облъчване при 10 kGy.

11. *Aleksieva K., **Mladenova R**., Solakov N., Loginovska K., EPR analysis of free radical components and antioxidant activity of bee pollen before and after gamma-irradiation. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 327(2), 713-719, 2021.*
    [Съответства на B5]

Abstract: Gamma-induced free radicals and antiradical activity of bee pollen were evaluated by means of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. Total phenolic and favonoid contents were spectrophotometrically determined. Two bee pollen samples of consecutive crops were exposed to gamma-irradiation. The O-centered free radicals were induced by gamma rays. Their signal increased upon increasing the dose used. The fading kinetics of free radicals was diferent for the two samples and they were stable for 5 months. The irradiation efect on radical scavenging activity of pollen extracts was investigated by using the stable free radical 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) and the antioxidant activity was represented in Trolox Equivalents. It was found out that the gamma irradiation afects the antioxidant activity of pollen samples. There is a diference between the radical scavenging activities of the two samples before and after irradiation. The EPR results are in good correspondence with the determined contents of polyphenol compounds.

ЕПР анализ на свободно радикаловите компоненти и антиоксидантната активност на пчелен прашец преди и след гама-облъчване

Резюме: Гама-индуцираните свободни радикали и антирадикаловата активност на пчелен прашец бяха оценени с помощта на електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) спектроскопия. Общото фенолно и флавоноидно съдържание бяха определени спектрофотометрично. Две проби от пчелен прашец от последователни реколти бяха изложени на гама-облъчване. О-центрирани свободни радикали бяха индуцирани от гама лъчите. Техният сигнал нараства с увеличаване на приложената доза. Кинетиката на спадане на свободните радикали беше различна за двете проби и те бяха стабилни в

продължение на 5 месеца. Беше изследван ефектът на облъчване върху радикал улавящата активност на екстрактите от пчелен прашец, използвайки стабилния свободен радикал 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH) и антиоксидантната активност беше представена в Trolox еквиваленти. Беше установено, че гама-облъчването влияе върху антиоксидантната активност на пробите от пчелен прашец. Има разлика между радикал улавящите активности на пробите от двете реколти, преди и след облъчването. ЕПР резултатите са в добро съответствие с определеното съдържание на полифенолните съединения.

12. Stambolova I, Stoyanova D., Shipochka M., Blaskov V., Nihtianova D., Markov P., Eliyas A., ***Mladenova R****., Dimitrov L., Abrashev M., Avdeev G., Zaharieva K., Enhanced effect of combination of new hybrid TiO_2 phase and phosphorus dopant on the physicochemical properties and UV/Visible light photocatalytic activity. Materials Characterization 172, 110775, 2021.*
[Съответства на Г7]

Abstract: The presence of triple phase TiO_2 new mixture (Magneli of higher order homologous series, brookite and anatase) containing P dopant ensures positive changes in the structure, in the phase composition and in the chemical composition. These changes explained the reasons for the enhanced UV/Vis photocatalytic efficiency towards oxidative degradation of ethylene and acetylsalycylic acid. The samples were characterized by a set of methods: Raman spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Diffuse-Reflectance Spectroscopy (DRS), Differential Thermal Analysis (DTA-TG), X-ray Photolelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (TEM/HRTEM), Electron Paramagnetic resonance (EPR) and X-ray Diffraction (XRD) analyses. The combination of the optimal set of values of Ti^{3+}, oxygen radicals and vacancies, Ti-O-P bonds, narrower band gap is responsible for the higher quantum yield due to the increased number of charge carriers, while the unique phase mixture prevents the recombination of charge carriers. These factors guarantee enhanced rate of the photocatalytic reaction, and extended response to the visible light region.

Благоприятен ефект на комбинацията от нова хибридна фаза на TiO_2 и фосфор дотиращ примес върху физикохимичните свойства и УВ/видима светлина фотокаталитичната активност

Резюме: Наличието на нова трифазна смес от TiO_2 (*Magneli* от хомоложни серии с по-висок порядък, брукит и анатаз), съдържащ P дотиращ примес, осигурява положителни промени в структурата, във фазовия и в химичния състав. Тези промени обясняват причините за повишената УВ/Вид фотокаталитична ефективност към окислителното разграждане на етилен и ацетилсалицилова киселина. Пробите бяха характеризирани, чрез набор от методи: раманова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия (SEM), дифузно отражателна спектроскопия (DRS), диференциален термичен анализ (DTA-TG),

рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), трансмисионна електронна микроскопия и трансмисионна електронна микроскопия с висока разделителна способност (TEM/HRTEM), електронен парамагнитен резонанс (EPR) и рентгеново дифракционни (XRD) анализи. Комбинацията от оптималния набор от стойности на Ti^{3+}, кислородни радикали и ваканции, Ti-O-P връзки, по-тясната забранена зона е отговорна за по-високия квантов добив поради увеличения брой носители на заряд, докато уникалната фазова смес предотвратява рекомбинацията на носителите на заряд. Тези фактори гарантират повишената скорост на фотокаталитичната реакция и разширен отговор на областта на видимата светлина.

13. Dimitrov O., Stambolova I., Vassilev S., Lazarova K., Babeva T., ***Mladenova R****., Surface and Morphological Features of ZrO_2 Sol-Gel Coatings Obtained by Polymer Modified Solution. Materials Proceedings MDPI 2, 6, 2020.*
[Съответства на Г8]

Abstract: Thin, homogeneous ZrO_2 films were obtained by spin coating method from $ZrOCl_2$ $8H_2O$ solution, modified with polyethylene glycol (PEG) (Mw = 400). The films have thickness of 80 nm and refractive index of about 1.45, which varied with the amount of added PEG. The thermal behaviour of the precursor was studied with thermogravimetry and differential thermal analysis (TG-DTA). The X-ray diffraction (XRD) analysis revealed the presence of a mixture of monoclinic and tetragonal ZrO_2 polycrystalline phases with nanosized crystallites. The formation of hydrogen bonds among the organic and inorganic components was proved by means of Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) analysis, while the different defect centres were investigated with electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy. The scanning electron microscopy (SEM) images showed that the samples are dense and crack-free, with ganglia-like nanostructure. It was established that the addition of polymer resulted in the introduction of free volume in the films, which also varied with the content of PEG in the precursor solution.

Повърхностни и морфологични характеристики на ZrO_2 зол-гел покрития получени чрез полимерно модифициран разтвор

Резюме: Тънки, хомогенни филми от ZrO_2 бяха получени чрез отлагането им от разтвор на $ZrOCl_2$ $8H_2O$, модифициран с полиетилен гликол (PEG) (Mw = 400). Филмите са с дебелина 80 nm и индекс на пречупване от около 1.45, който варира в зависимост от количеството на добавения PEG. Беше изследвано термичното поведението на прекурсора с термогравиметрия и диференциален термичен анализ (TG-DTA). Рентгеновият дифракционен анализ (XRD) разкри наличието на смес от моноклинна и тетрагонална поликристални фази на ZrO_2 с наноразмерни кристалити. Образуването на водородни връзки между органичните и неорганичните компоненти беше доказано, посредством анализ с инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR), докато различните

дефектни центрове бяха изследвани с електронен парамагнитен резонанс (EPR) спектроскопия. Изображенията от сканиращата електронна микроскопия (SEM) показват, че пробите са плътни и без пукнатини, с наноструктура, подобна на ганглии. Беше установено, че добавянето на полимер води до въвеждане на свободен обем във филмите, което също варира в зависимост от съдържанието на PEG в прекурсорния разтвор.

14. *Zaharieva K., Stambolova I., Shipochka M., Vassilev S., Blaskov V.,* ***Mladenova R.****, Nihtianova D., Markov P., Photocatalytic performance of phosphorus doped titanium dioxide nanomaterials for degradation of Reactive Black 5 azo dye. Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences 73(10), 1382-1389, 2020.*
[Съответства на Г9]

Abstract: The photocatalytic properties of phosphorus doped TiO_2 nanopowders with different contents of phosphorus dopant (1.25–10 mol%) was tested for photocatalytic degradation of Reactive Black 5 (RB5) azo dye from aqueous solution under UV illumination. The phosphorus doped TiO_2 samples were synthesized by hydrothermal method followed by calcination at 450 °C. Titanium tetrabutoxide, ethanol and phosphoric acid were used as starting chemicals. The phase and surface composition, chemical state and morphology of the prepared phosphorus doped TiO_2 samples were investigated using various methods as powder X-ray diffraction analysis (PXRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic results established that the photocatalytic ability of synthesized materials increases when P dopant content in the TiO_2 powders decreases. The highest degree of degradation of RB5 dye (82%) after 120 min under UV irradiation was achieved using TiO_2 sample containing 1.25 mol% of P dopant. The combination of optimal values of dopant concentration and particle sizes ensures inhibition of the electron-hole recombination process, thus maximizing the photocatalytic efficiency of the powders.

Фотокаталитична ефективност на наноматериали с фосфор дотиран титанов диоксид за разграждане на азобагрило реактивно черно 5

Резюме: Фотокаталитичните свойства на нанопрахове от TiO_2 дотирани с фосфор с различно съдържание на фосфорната добавка (1.25–10 mol%) бяха тествани за фотокаталитично разлагане на азобагрилото Reactive Black 5 (RB5) от воден разтвор под УВ осветяване. Бяха синтезирани проби от TiO_2 дотиран с фосфор, чрез хидротермичен метод, последван от калциниране при 450 °C. Бяха използвани като изходни химикали титанов тетра-бутоксид, етанол и фосфорна киселина. Фазовият и повърхностния състав, химичното състояние и морфологията на приготвените проби от TiO_2, дотирани с фосфор, бяха изследвани използвайки различни методи като прахов рентгенов дифракционен анализ (PXRD), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Фотокаталитичните резултати установяват, че

фотокаталитичната способност на синтезираните материали нараства, когато съдържанието на P добавка в праховете TiO_2 намалява. Най-високата степен на разграждане на багрилото RB5 (82%) беше постигната след 120 минути при УВ облъчване използвайки проба от TiO_2, съдържаща 1.25 mol% на P добавка. Комбинацията от оптимални стойности на концентрацията на добавката и размерите на частиците осигурява инхибиране на процеса на рекомбинация на електрон-дупка, и така максимално се увеличава фотокаталитичната ефективност на праховете.

15. *Kostova N.G., Fabian M., **Mladenova R.**, Shopska M., Eliyas A., Structure characterization and photodegradation properties of mechanochemically synthesized nanosized N-doped ZrO_2, Nanoscience and Nanotechnology 19, 5-10, 2019.*
    [Съответства на Г10]

Abstract: N-doped ZrO_2 nanomaterials possessing heterogeneous structure were successfully prepared by a simple mechanochemical route. The physical characterization of the samples was performed using X-ray powder diffraction (XRD), UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and electron paramagnetic resonance (EPR). The observed results imply that intensive ball milling process had an effect on the transformation of ZrO_2 monoclinic phase into tetragonal one. The photocatalytic reactivity of the samples was investigated for the degradation of tetracycline hydrochloride (TCH) in an aqueous solution. In comparison to the nitrogen free sample, the N-doped ZrO_2 nanostructured photocatalyst exhibited higher photodegradation activity.

Характеризиране на структурата и свойствата на фоторазграждане на механохимично синтезиран наноразмерен N -дотиран ZrO_2

Резюме: N-дотирани ZrO_2 наноматериали, притежаващи хетерогенна структура, бяха успешно получени по прост механохимичен път. Физичното характеризиране на пробите беше извършено с помощта на рентгенова прахова дифракция (XRD), УВ-Вид спектроскопия с дифузно отражение (DRS), инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR) и електронен парамагнитен резонанс (EPR). Наблюдаваните резултати предполагат, че интензивният процес на топково смилане е имал ефект върху трансформацията на ZrO_2 от моноклинна фаза в тетрагонална. Беше изследвана фотокаталитичната реактивност на пробите за разлагането на тетрациклин хидрохлорид (TCH) във воден разтвор. В сравнение с пробата без азот, наноструктурираният фотокатализатор с N-дотиран ZrO_2 показва по-висока активност на фоторазграждане.

16. ***Mladenova R.B.**, Aleksieva K.I., Nacheva I.B., Effect of gamma irradiation on antiradical activity of goji berry fruits (Lycium barbarum) evaluated by EPR spectroscopy. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry 320(3), 569-575, 2019.*

[Съответства на B6]

Abstract: Antiradical activity of goji berry (Lycium barbarum) was evaluated by means of electron paramagnetic resonance spectroscopy. The goji berry samples were exposed to gamma-irradiation at doses 0.05, 2 and 10 kGy. The characteristic satellite lines from cellulose radicals can prove irradiation treatment. Their intensity increase after alcohol washing and lyophilization. The fading property of satellite lines show that identification of radiation treatment is possible for 50 days. The effect of irradiation on antiradical properties of goji berry extracts was investigated by radical scavenging activity using the stable free radical 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH). The percentages of scavenged DPPH radicals and IC_{50} of the extracts of goji berry before and after irradiation were calculated. The antioxidant capacity was presented in Trolox Equivalents as well. It was found out that gamma irradiation of goji berry fruits increases its antiradical activity.

Ефект на гама-облъчването върху антирадикаловата активност на плодове от годжи бери (Lycium barbarum) оценени чрез ЕПР спектроскопия

Резюме: Антирадикаловата активност на годжи бери (Lycium barbarum) беше оценена с помощта на електронен парамагнитен резонанс спектроскопия. Пробите от годжи бери бяха изложени на гама-облъчване в дози 0.05, 2 и 10 kGy. Характерните сателитни линии от целулозни радикали могат да докажат радиационно третиране. Техният интензитет нараства след промиване с алкохол и лиофилизация. Спадането на сателитните линии показва, че идентифициране на радиационното третиране е възможно в рамките на 50 дни. Ефектът на облъчването върху антирадикаловите свойства на екстрактите от годжи бери беше изследван чрез определяне на радикал улавящата активност, използвайки стабилния свободен радикал 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH). Бяха изчислени процентите на уловените DPPH радикали и IC_{50} на екстрактите от годжи бери преди и след облъчване. Също така антиоксидантният капацитет е представен в Тролокс еквиваленти. Беше установено, че гама-облъчването на плодовете от годжи бери повишава тяхната антирадикалова активност.

17. Momchilova Sv. M., Taneva S. P., Totseva I. R., Nikolova Y. I., Karakirova Y. G., Aleksieva K. I., **Mladenova R. B**., Kancheva V. D., Gamma-irradiation of nuts – EPR characterization and effects on lipids and oxidative stability: II. Peanuts. Bulgarian Chemical Communication 51, 263-269, 2019.
[Съответства на B7]

Abstract: Gamma-irradiation is very suitable method for treatment of peanuts which often tend to get contaminated with pests. However, along with all positive issues, gamma-rays provoke reactive oxygen species and other radicals which cause changes firstly in the lipid molecules. So,

in this study 10 kGy and 25 kGy gamma-irradiated peanuts were characterized by EPR, as well as changes in their fat content, fatty acid composition and oxidative stability were evaluated. EPR experiments revealed that the higher dose of radiation induced free radicals not only in the cellulose but also in the peanut starch. Non-significant difference in the kinetics behavior of the samples irradiated at 10 kGy and 25 kGy was observed, and EPR spectroscopy enabled to identify gamma-irradiation even 230 days after treatment. The free radical scavenging activity decreased with increasing of irradiation dose. On the other hand, in 25 kGy irradiated sample it was time dependent and decreased with 16 % six months after irradiation comparing to several hours after treatment, whereas in 10 kGy irradiated sample it was not changed during the time. Doses of 10 kGy and 25 kGy did not affect significantly the fat content and fatty acids composition. Although slight increasing in acid value (from 1.26 mg KOH/g oil of non-irradiated oil to 1.35 mg KOH/g oil of treated samples) and in specific absorption of conjugated dienes and trienes (from 1.82 to 7.26 and from 0.23 to 0.69, respectively) was observed at 0 kGy and 25 kGy gammarays, the irradiated samples still fulfilled the requirements for edible oil. The induction periods of autoxidation as a measure of oxidative stability at different temperatures (80°C–120°C) of the oils from treated peanuts slightly decreased.

Гама-облъчване на ядки – ЕПР характеризиране и ефекти върху липидите и окислителната стабилност: II. Фъстъци

Резюме: Гама-облъчването е много подходящ метод за третиране на фъстъци, които често са склонни да бъдат заразени с вредители. Въпреки това, заедно с всички предимства, гама-лъчите пораждат реактивни кислородни видове и други радикали, които причиняват промени първо в липидните молекули. И така, в това проучване гама-облъчени фъстъци с 10 kGy и 25 kGy бяха характеризирани чрез ЕПР, също бяха оценени промените в тяхното мастно съдържание, състава на мастните киселини и окислителна стабилност. ЕПР експериментите разкриха, че по-високата доза радиация индуцира свободни радикали не само в целулозата, но също и във фъстъченото нишесте. Беше наблюдавана незначителна разлика в кинетичното поведение на пробите, облъчени с 10 kGy и 25 kGy и ЕПР спектроскопията позволява да се идентифицира гама-облъчване дори 230 дни след третиране. Радикал улавящата активност намалява с увеличаване на дозата на облъчване. От друга страна, радикал улавящата активност в облъчената проба с 25 kGy зависи от времето и намалява с 16 % шест месеца след облъчването в сравнение с няколко часа след третиране, докато в пробата, облъчена с 10 kGy, не се променя във времето. Дози от 10 kGy и 25 kGy не оказват значително влияние върху мастното съдържание и състава на мастните киселини. Беше наблюдавано макар и леко повишаване на киселинното число (от 1.26 мг KOH/гр масло от необлъчено масло до 1.35 мг KOH/гр масло от третирани проба) и специфичната абсорбция на спрегнати диени и триени (съответно от 1.82 до 7.26 и от 0.23 до 0.69) при проби облъчени с 0 kGy и 25 kGy гама-лъчи, като все още отговарят на изискванията за хранително масло. Индукционните периоди на автоокисление като

мярка за окислителната стабилност при различни температури (80 °C-120 °C) на маслата от третирани фъстъци леко намаля.

18. *Momchilova Sv. M., Taneva S. P., Totseva I. R., Nikolova Y. I., Karakirova Y. G., Aleksieva K. I., **Mladenova R. B.**, Kancheva V. D., Gamma-irradiation of nuts – EPR characterization and effects on lipids and oxidative stability: I. Hazelnuts. Bulgarian Chemical Communication 51, 256-262, 2019.*
[Съответства на В8]

Abstract: Gamma-irradiation is very fast, efficient, inexpensive, secure and safe method for sterilization of food products approved in many countries. Unfortunately, along with the benefits of such treatment, negative effects are possible because of reactive oxygen species and other radicals which can damage the biologically active components. In present study hazelnuts were gamma-irradiated at 10 kGy and 25 kGy. No significant difference between EPR spectra of irradiated samples at these two doses was determined, and the kinetic behavior of the central and satellite lines was the same for 10 kGy and 25 kGy. The presence of satellite lines allowed to identify radiation treatment even 230 days after irradiation. During the time, the free radical scavenging activity of 10 kGy irradiated hazelnuts decreased in comparison with the non-irradiated sample but it was not changed six months after irradiation, whereas in 25 kGy gamma-treated samples it continuously decreased up to six months. Concerning the lipids, no significant changes in fat content and fatty acids composition of irradiated hazelnuts were detected. Some increasing in acid value (from 0.7 to 1.8 mg KOH/g) and in specific absorption of conjugated dienes and trienes (from 1.1 to 2.3 and from 0.05 to 0.13, respectively) was observed for radiation doses in the order 0 kGy, 10 kGy, 25 kGy. However, no significant changes in the oxidative stability at different temperatures ($80^oC – 120^oC$) of autoxidation of oil from irradiated hazelnuts were found.

Гама-облъчване на ядки - EPR характеризиране и ефекти върху липидите и окислителната стабилност: I. Лешници

Резюме: Гама-облъчването е много бърз, ефикасен, евтин, сигурен и безопасен метод за стерилизация на хранителни продукти, одобрен в много страни. За съжаление, наред с ползите от такова третиране са възможни и отрицателни ефекти поради реактивни кислородни частици и други радикали, които могат да увредят биологично активните компоненти. В настоящето изследване, лешници бяха облъчени с гама лъчи при 10 kGy и 25 kGy. Беше установена незначителна разлика между ЕПР спектрите на облъчените проби при тези две дози и кинетичното поведение на централната и сателитните линии е еднакво за 10 kGy и 25 kGy. Наличието на сателитни линии позволява да се идентифицира радиационно третиране дори 230 дни след облъчването. Радикал улавящата активност на облъчени лешници с 10 kGy намалява с времето, в сравнение с необлъчената проба, но тя

не се променя шест месеца след облъчването, докато при гама-третираните проби с 25 kGy тя непрекъснато намалява до шест месеца. Що се отнася до липидите, беше открито, че няма значителни промени в мастното съдържанието и състава на мастните киселини на облъчени лешници. Беше наблюдавано известно повишаване на киселинното число (от 0.7 до 1.8 мг KOH/гр) и в специфичната абсорбция на спрегнатите диени и триени (съответно от 1.1 до 2.3 и от 0.05 до 0.13, съответно) за радиационните дози в реда 0 kGy, 10 kGy, 25 kGy. Въпреки това, бяха установени незначителни промени в окислителната стабилност при различни температури (80 ^{o}C – 120 ^{o}C) на автоокисление на масло от облъчени лешници.

19. ***Mladenova Ralitsa**, Sabotinov Ognian, Karakirova Yordanka, Shopska Maya, Gyurova Magdalina, Preliminary study on lasers and X-ray irradiation effects on hyaluronic acid dermal fillers, Comptes rendus de l'Acad´emie bulgare des Sciences 71, 1451-1457, 2018.*
[Съответства на Г11]

Abstract: Hyaluronic acid (HA) is very safe and widely used dermal filler in aesthetic medicine. HA samples irradiated with X-rays and different laser radiation wavelengths (511, 578, 808 and 1540 nm) were studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Electron Paramagnetic Resonance (EPR) spectroscopy. The FT-IR spectra of irradiated samples indicated no substantial changes of the spectral model in the characteristic absorption bands region corresponding to vibrations of the acetamido and carboxylate groups in the pyranose ring. It is supposed that crosslinking of HA samples has taken place as a result of the applied doses radiation at 511 nm and 808 nm wavelengths. The EPR spectrum of non-irradiated hyaluronic acid filler was typical for Mn^{2+} ions with well-expressed hyperfine splitting. There were no differences in the EPR spectra after irradiation of samples with X-rays and laser radiation.

Предварително проучване на ефектите от облъчване с лазерни и рентгенови лъчи върху дермални филъри с хиалуроновата киселина

Резюме: Хиалуроновата киселина (ХК) е много безопасен и широко използван дермален филър в естетичната медицина. Изследвани са проби от ХК, облъчени с рентгенови лъчи и различни лазерни лъчения с дължини на вълните (511, 578, 808 и 1540 nm) чрез инфрачервена спектроскопия с Фурие трансформация (FT-IR) и електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) спектроскопия. FT-IR спектрите на облъчени проби не показват съществени промени в спектралния модел в областта на характеристичните ивици на поглъщане съответстващи на вибрациите на ацетамидо и карбоксилните групи в пиранозния пръстен. Предполага се, че се извършва омрежване на пробите от ХК в резултат на приложените дози радиация при дължини на вълната 511 nm и 808 nm. ЕПР спектърът на необлъчен филър с хиалуронова киселина е типичен за Mn^{2+} йони с добре

изразено свръхфино разцепване. Няма разлики в ЕПР спектрите след облъчване на проби с рентгенови лъчи и лазерна радиация.

20. **Mladenova R.B.**, Yordanov N.D., EPR study of free radicals in pasta products. Bulgarian Chemical Communications 47, 472-476, 2015.
[Съответства на Г12]

Abstract: The features of the EPR spectra recorded of different kind of pasta products purchased from the local market and other home-made are reported. All kinds of commercially available samples exhibit one singlet EPR line with g=2.0049±0.0003 and line width ΔH=0.95±0.05 mT. The effect of drying parameters on the relative free radical concentration in freshly home-made spaghetti was also studied. The used wheat flour itself show a very weak EPR singlet line with g=2.0040±0.0003. The spaghetti prepared from it and water were dried on open air at 28, 65, 75 and 93±1°C. After drying all samples exhibit EPR signal with g=2.0047±0.0003. At equal weights the relative number of paramagnetic species depends on the temperature and time of drying. At low drying temperature this effect may be attributed to the oxidation processes whereas at higher (65, 75, 93 °C) additionally Maillard reaction take place. Upon storing of the pasta products in inert atmosphere the number of the free radicals remains constant in comparison with those exposed on open air where their significantly increasing is attributed to developing of additional oxidation process.

ЕПР изследване на свободните радикали в паста продукти

Резюме: Докладвани са характеристиките на регистрираните ЕПР спектри на различни видове паста продукти закупени от местния пазар и други домашно произведени. Всички видове налични проби от търговската мрежа показват една синглетна ЕПР линия с g=2.0049±0.0003 и ширина на линията ΔH=0.95±0.05 mT. Ефектът от параметрите на сушене върху относителната концентрация на свободни радикали беше също изучен в прясно приготвени домашни спагети. Самото използвано пшенично брашно показва много слаба синглетна ЕПР линия с g=2.0040±0.0003. Спагетите приготвени от него и вода бяха изсушени на открито при 28, 65, 75 и 93±1°C. След изсушаване всички проби показват ЕПР сигнал с g=2.0047±0.0003. Относителният брой на парамагнитни частици, при равни тегла, зависи от температурата и времето на сушене. При ниска температура на сушене този ефект може да бъде отнесен към окислителните процеси, докато при по-високи (65, 75, 93 °C) допълнително протича реакция на Майлард. При съхранение на паста изделията в инертна атмосфера, броят на свободните радикали остава постоянен в сравнение с тези, изложени на въздух на открито, където тяхното значително повишаване се дължи на развитието на допълнителен процес на окисление.

21. **Mladenova R.B**., Yordanov N.D., Motyakin M.V., Wasserman A.M. EPR detection of γ-Irradiated green tea, Oxidation Communications 34, 882-887, 2011.
[Съответства на Г13]

Abstract: One symmetrical single EPR line centered at g = 2.0044±0.0003 with peak-to-peak width of 9.0±0.1 G was detected in non-irradiated green tea samples. The γ-ray irradiation led to an appearance of 2 weak satellite lines situated around the central signal. Detection of these 2 satellite lines is an unambiguous evidence for irradiation treatment. Intensity of central line decreased, and satellite lines fully disappeared during the storage of irradiated tea samples. To distinguish the difference between irradiated and non-irradiated tea samples the changes in intensity of EPR signal in the samples during heating were monitored. The decrease of signal intensity after heating was an evidence of past irradiation.

ЕПР откриване на γ-облъчен зелен чай

Резюме: В проби от необлъчен зелен чай беше регистрирана една симетрична единична ЕПР линия центрирана при g = 2.0044±0.0003 с ширина на линията от пик до пик 9.0±0.1 G. Облъчването с γ-лъчи доведе до появата на 2 слаби сателитни линии, разположени около централния сигнал. Откриването на тези 2 сателитни линии е недвусмислено доказателство за радиационно третиране. Интензитета на централната линия намалява, а сателитните линии изчезнаха напълно по време на съхранение на облъчените проби от чай. Бяха проследени промените в интензитета на ЕПР сигнала в пробите по време на нагряване, за да се разграничи разликата между облъчени и необлъчени проби от чай. Намаляването на интензитета на сигнала след нагряване беше доказателство за минало облъчване.

22. ***Mladenova R.B**., Firzov C., Yordanov N.D., EPR study of free radicals in non- and gamma-irradiated nutritive supplements containing anthocyanins concentrate from lyophilized red wine. Radiation Physics and Chemistry 79, 990-993, 2010.*
[Съответства на Г14]

Abstract: Nutritive supplements Enoviton, Enoviton C and Enoviton CE containing standardized anthocyanins from lyophilized red wine, vitamins (some of them) and excipients were investigated by EPR spectrometry before and after gamma-irradiation. Non-irradiated samples exhibit one singlet line with g=2.0039±0.0002, most probably due to free radicals from anthocyanins. After irradiation with 10 kGy gamma-rays, tablets of Enoviton, Enoviton C and Enoviton CE, all exhibit complex EPR signals centered at a g-value of g=2.0034. The EPR spectrum of irradiated Enoviton is different from that of Enoviton C or Enoviton CE due to the overlap of the spectra of microcrystalline cellulose and the background singlet spectrum present in all tablets with the EPR resonance due to irradiated ascorbic acid (in Enoviton C and Enoviton

CE). Gamma-induced free radicals exhibit long time stability—for a six months period the intensity of central peak decrease with 30–40%.

ЕПР изследване на свободните радикали в необлъчени и гама-облъчени хранителни добавки, съдържащи антоцианинов концентрат от лиофилизирано червено вино

Резюме: Хранителни добавки Еновитон, Еновитон С и Еновитон СЕ, съдържащи стандартизирани антоцианини от лиофилизирано червено вино, витамини (някои от тях) и пълнители бяха изследвани чрез ЕПР спектрометрия преди и след гама-облъчване. Необлъчените проби показват една синглетна линия с g=2.0039±0.0002, най-вероятно дължаща се на свободни радикали от антоцианините. Таблетките Еновитон, Еновитон С и Еновитон СЕ след облъчване с 10 kGy гама лъчи, всички показват сложни ЕПР сигнали, центрирани при g-стойност g = 2.0034. ЕПР спектърът на облъчен Еновитон е различен от този на Еновитон С или Еновитон СЕ поради припокриването на спектрите на микрокристална целулоза и фоновия синглетен спектър, присъстващ във всички таблетки с ЕПР резонанс, дължащ се на облъчена аскорбинова киселина (в Еновитон С и Еновитон СЕ). Гама-индуцираните свободни радикали показват стабилност дълго време - за период от шест месеца интензитетът на централния пик намалява с 30–40%.