БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ

ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕПР СПЕКТРОСКОПИЯТА ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА РАДИКАЛОВИ ПРОЦЕСИ

Справка за научните приноси

на гл. ас. д-р Ралица Бойкова Младенова

лаб. Дизайн и охарактеризиране на каталитичните материали

Институт по катализ

Българска Академия на Науките

за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „**Доцент**“ по област на висше образование „4. Природни науки, математика и информатика“, професионално направление „4.2. Химически науки“, научна специалност „Химична кинетика и катализ“ (01.05.16), тематично направление „**Приложение на ЕПР спектроскопията за изследване на радикалови процеси**“ в Институт по катализ – БАН, София, обявен в **Държавен вестник бр. 47 , стр. 83 от 04. 06. 2024 г.**

СОФИЯ, 2024

За конкурса са представени **22 научни труда**, както следва: **20 бр.** научни публикации издадени в международни реферирани издания с импакт-фактор (5 от тях са в Q1, 8 в Q2, 3 в Q3 и 4 в Q4) и **2 бр.** публикации, които не са реферирани и индексирани в световната система за рефериране и индексиране. Трудовете са цитирани 64 пъти без автоцитати на всички автори. Индексът на Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикувани трудове, включени в базата данни на ISI е 7 (Scopus).

Хабилитационната справка включва 8 научни публикации *(публикации от В1 до В8),* като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд, тематично обединяващи изследвания върху ефекта на гама-радиационната обработка върху антирадикаловите свойства на натурални продукти и храни.

Справката от основните научни приноси на изследователската работа извън хабилитационния труд е направена върху 14 научни публикации *(публикации от Г1 до Г14),* които тематично са обединени в следните направления:

- Анализ на ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловите свойства на храни и органични съединения;

- Изследване на свободните радикали и ефекта от външни въздействия като високо енергетични лъчения и др. при органични вещества;

- Охарактеризиране на каталитични материали.

Цитираните статии са обозначени с индексите „В“ и „Г“ спрямо критериите за изготвяне на подробната справка. По показател „В“ са представени научните публикации, участващи в конкурса като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд . Публикации участващи в конкурса по група от показатели Г, отговарят на статиите, които не са включени в хабилитационния труд. Използваните научни трудове не са представяни в други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Хабилитационна справка отговаряща на еквивалентен брой статии за хабилитационен труд, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus) – Показател В…….4

1.1. Въведение…… 4

1.2. Изследване на ефектът от гама облъчване върху радикал-улавящата активност (РУА) на пчелни продукти с метода на ЕПР……..…… 6

1.3. Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на плодове с метода на ЕПР ……..…… 10

1.4. Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на ядки с метода на ЕПР…….…….11

1.5. Обобщени приноси на научните трудове включени в хабилитационната справка.....12

2. Авторска справка на научните публикация в издания, които са реферирани и индексирани в (Web of Science и Scopus), извън хабилитационния труд – Показател Г ……...…….13

2.1. Анализ на ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловите свойства на храни и органични съединения с метода на ЕПР спектроскопия…….... 13

2.2. Изследване на свободните радикали и ефекта от външни въздействия като високо енергетични лъчения и др. при органични вещества с метода на ЕПР спектроскопия …… 15

2.3. Охарактеризиране на каталитични материали с ЕПР спектроскопия...19

3. Научни публикации

3.1. „В“ – Научни публикации включени в хабилитационната справка.. ...25

3.2. „Г”–Научни публикации, включени в извън хабилитационната справка……..……..……26

1. ХАБИЛИТАЦИОННА СПРАВКА ОТГОВАРЯЩА НА ЕКВИВАЛЕНТЕН БРОЙ СТАТИИ ЗА ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД, КОИТО СА РЕФЕРИРАНИ И ИНДЕКСИРАНИ В СВЕТОВНОИЗВЕСТНИ БАЗИ ДАННИ С НАУЧНА ИНФОРМАЦИЯ (WEB OF SCIENCE И SCOPUS) – ПОКАЗАТЕЛ В

Хабилитационната справка включва публикации В1 – В8, в 5 от тях участника в конкурса е посочен като първи автор, а в 6 като автор за кореспонденция . В тези научни трудове са описани основно проучвания за ефектът от радиационната обработка с гама радиация върху радикал улавящата активност (антирадикалова) на някои натурални продукти и храни, проведени с метода на електронния парамагнитен резонанс (ЕПР). Тези изследвания са заложени в настоящият хабилитационният труд и са проведени от гл. ас. д-р Ралица Младенова. Също така в част от статиите са включени допълнителни изследвания, включващи спектрофотометрично определяне на общо фенолно и флавоноидно съдържание, както и анализ на пробите с високо ефективна течна хроматография (ВЕТХ) с цел да се обяснят по-задълбочено получените резултати за ефекта от облъчването с високо енергетично лъчение върху антирадикаловата активност на пробите.

1.1. Въведение

Голям брой от натуралните продукти и тези от растителен произход, които се подлагат на радиационна обработка съдържат химични съединения притежаващи радикал улавяща способност и антиоксидантни свойства. Това са едни от полезните биологични ефекти на съединенията. Установено е, че в процеса на облъчване се генерират свободни радикали, но радикаловите реакции с основните компоненти на клетките се блокират или спират от антиоксидантните молекули, съдържащи се във всички клетки, чрез консумиране на свободни радикали, в резултат на което антиоксидантите се изчерпват в процеса. От физиологична и хранителна гледна точка свободните радикали и улавянето им чрез антиоксидантите са широко обсъждани. Антиоксидантните съединения могат да инхибират генерирането на свободни радикали, да прекъсват верижните реакции на свободните радикали, да хелатират йони на преходни метали, участващи в окислителните процеси, както и да спомагат за неутрализиране на реактивни кислородни и азотни частици, генерирани в биологични системи (напр. при радиация), като по този начин намаляват оксидативния стрес и ДНК увреждащите ефекти. В подкрепа на ендогенните антиоксидантни системи за защита (билирубин, глутатион, ензими, метал-свързващи протеини и др.), извлечените от храните антиоксиданти са важни за поддържане на здравето. Освен добре познатата ключова роля на витамини С и Е, много други съединения имат нарастващо влияние през последните години и са предложени, като важни антиоксиданти, особено полифенолните съединения от растителен произход. От друга страна антиоксидантите са широко използвани като хранителни добавки, тъй като те имат способността да улавят и свързват свободните радикали и така да предотвратят или забавят скоростта на окислителните процеси протичащи в храните богати на ненаситени мастни киселини, за да се избегне тяхното разваляне и за удължаване срока на годност. Връзката между облъчването на храната и антиоксидантния капацитет са добре известни и вече са обсъждани в някои научни прегледи. Обработката с високо енергетично лъчение е добре установена нетермична технология за микробно обеззаразяване на хранителни продукти и така предпазвайки ги от развала и за удължаване срока им на годност.

Освен това е доказано, че облъчване с дози по-ниски от 10 kGy не води до увреждане на вкуса на хранителните продукти, няма токсичен или мутагенен ефект и не оказва влияние върху здравето на потребителите. Дози над 20 kGy се използват в някои страни за инактивиране на микроорганизми в сухи храни и предишни проучвания заключават, че такива облъчени храни също са безопасни за консумация и адекватни в хранително отношение.

Известно е, че ефекта от облъчването върху антиоксидантната активност на натурални продукти и такива от растителен произход зависи от редица фактори като погълнатата доза йонизиращо лъчение, използваната суровина, химичния състав на пробата и най-вече типа и количеството на ендогенните полифеноли, процедурата на екстракция и използваният разтворител, съдържанието на влага и условията на съхранение. Радиационната обработка може да доведе и до промени в полифенолното съдържание на продуктите от растителен произход. Във връзка с това е важно да се установи ефекта от различните дози радиация върху антиоксидантната активност на храните и натуралните продукти, съдържащи биологично активни вещества. Препоръката на Научната комисия към Европейския съюз е всеки облъчен продукт да се оценява индивидуално, тъй като не са възможни обобщения за ефекта на облъчване.

Няма един универсален метод, който да позволява оценка на антирадикаловите и антиоксидантни свойства на всички видове храни. Използват се различни методи за наблюдение и за сравнение на антиоксидантната активност на храните, от които електронен парамагнитен резонанс (ЕПР) спектроскопията е считана за една от най-ефективните и точни техники. Получените данни за антирадикаловата активност в повечето научни работи са изведени въз основа на спектрофотометрично определяне спрямо стабилен DPPH радикал. Предимствата на ЕПР метода са, че е уникален за откриване на парамагнитни частици (свободни радикали) и отразява реалните антиоксидантни свойства на изследваното вещество.

Електронен парамагнитен резонанс спектроскопията, използвайки стабилния 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH) радикал, като реактивен акцептор на водород е полезен метод за определяне на радикал улавящата активност. При ЕПР метода се оценява количеството на уловените DPPH радикали от изследвания антиоксидант. При наличието на вещества способни да улавят свободни радикали, количеството на DPPH радикала намалява и регистрираното понижаване на интензитета на ЕПР линиите е пропорционално на радикал улавящата активност (РУА) на анализираната проба. Процентите уловени DPPH радикали се изчисляват, по следната формула:

$$\% \text{ уловен DPPH}\bullet = [(I_0 - I) / I_0] \times 100,$$

където I_0 е интензитетът на втория пик на DPPH сигнала на контролната проба, а I е интензитетът на втория пик на ЕПР спектъра след добавяне на изследваното вещество. Контролната проба съдържа разтвор на DPPH и същото количество разтворител, съдържащо се в изследваната проба.

За охарактеризиране и сравняване на антиоксидантната активност на екстрактите е определен IC_{50} параметъра на екстрактите от изследваните проби. Параметъра IC_{50}

представлява количеството от екстракта необходимо за 50%-ната редукция на първоначалната концентрация на стабилния радикал.

За количествена оценка на антиоксидантните свойства е извършен анализ спрямо Тролокс еквивалент (АКТЕ- антиоксидантен капацитет спрямо Тролокс еквивалент). Тролокс е синтетичен водоразтворим аналог на α-токоферол, известен като най-активната форма на витамин Е, който се използва като стандарт. Методиката за оценка на радикал улавящата активност подробно е описана в научни трудове В1, В2, В4, В5, В6.

Основните научни приноси на изследователската работа в хабилитационния труд могат да бъдат обобщени тематично в следните направления:

- Изследване на ефектът от гама облъчване върху радикал-улавящата активност на пчелни продукти [В1, В3, В4, В5] с метода на ЕПР;
- Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на плодове [В2, В6] с метода на ЕПР;
- Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на ядки [В7, В8] с метода на ЕПР.

1.2. Изследване на ефектът от гама облъчване върху радикал-улавящата активност (РУА) на пчелни продукти с метода на ЕПР.

Натуралните пчелни продукти се считат за добър източник на подхранващи и полифенолни вещества, които могат да действат като мощни антиоксиданти и да имат благоприятни за здравето ефекти. През последните години търсенето на нови естествени източници на фитохимикали за профилактика и подобряване на здравето от една страна и използването им като добавки за подобряване на качествата на продуктите от друга страна придоби популярност. Пчелните продукти като прополис, пчелен прашец, пчелен хляб и др. притежават активни биологични съставки и антимикробно, противовъзпалително, имуномодулиращо, антитуморно, антисептично и антиоксидантно действие. Антиоксидантното действие, една от важните физиологични функции на храните, се предполага, че предпазва живите организми от оксидативно увреждане, което води до предотвратяване на различни заболявания като рак, сърдечно-съдови заболявания и диабет. Антиоксидантната активност на пчелните продукти се приписва главно на фенолните съединения, особено на флавоноидите. Наличието на тези съединения в пчелните продукти варира в зависимост от растителния източник, техниките на култивиране, географския район, метеорологичните условия, времето за събиране, както и от условията на съхранение и обработките в търговското производство, като по този начин засяга биологичните свойства на пчелните продукти и техните терапевтични качества.

Много натурални продукти се нуждаят от микробиологичен контрол, преди използването им като фармацевтичен, козметичен или хранителен материал. Дезинфекция на пчелни продукти трябва да бъде извършвана, чрез обработка без нагряване, за да се предотврати разграждането на захарите и протеините. Поради това студеното обеззаразяване придобива все по-голяма популярност, особено в Азия. Гама-стерилизацията на пчелен прашец вече се използва в Китай и в пчелните кошери в

Австралия. Във връзка с все по-широкото приложение на гама стерилизацията на пчелни продукти, целта на изследванията, включени в научни трудове В1, В3, В4, В5 е да се оцени ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловата активност на прополис, пчелен хляб и прашец, да се направи корелация с полифенолното им съдържание, както и да се изучат радикаловите процеси, протичащи в резултат на облъчването. За да се постигне целта, въз основа на намаляването на интензитета на ЕПР сигнала на стабилния DPPH радикал при добавяне на определено количество от екстракти на необлъчени и облъчени пчелен прашец (две реколти), пчелен хляб и прополис е оценена зависимостта на уловените DPPH радикали (%) от обема на екстракта (мл) на изследваните проби. В научната литература има налични някои данни за химичния състав и за антиоксидантните свойства на пчелни продукти, но ефектът от гама радиацията върху радикал улавящата им активност не е проучен.

Изследванията на пчелни продукти са извършени с финансовата подкрепа на Фонд Научни Изследвания към МОН в рамките на проект "КР-06-N 39/12" договор в сътрудничество с Институт по Криобиология и Хранителни Технологии към Селскостопанска академия на науките. Спектрофотометричните измервания за определяне на общо фенолно и флавоноидно съдържание, както и идентифицирането на отделните полифенолни съединения с Високо Ефективна Течна Хроматография (ВЕТХ) са проведени от изследователи в ИКХТ, но анализа на данните и тяхното дискутиране са извършени от кандидата в конкурса.

Прополисът, който представлява смес от смолисти вещества, събрани от медоносните пчели от различни ботанически източници като дървесни и цветни пъпки, листа, кори, сокови потоци и ексудати, също пчелен восък, прашец и слюнчени секрети е изследван в работа В1. В необлъчени и облъчени екстракти от прополис, регистрираните ЕПР спектри показват тесен сигнал при g = 2.000. След облъчване на пробите с 2 и 10 kGy, се наблюдава само леко понижаване на интензитета на ЕПР линията, докато g-факторът не се променя. Тази g-стойност на радикала е много близка до g-стойността на въглерод-центрираните радикали. Наличието на полифенолни съединения с антиоксидантни свойства в прополисът показва вероятността, регистрираните радикали да са формирани в резултат на дейности, свързани с улавяне на радикалите.

В работа В1 е проучена зависимостта между процентите уловени DPPH радикали и количеството на необлъчените и облъчени екстракти от прополис. Получените резултати показват, че РУА леко намалява в пробите, облъчени с 2 и 10 kGy приблизително с 9 % и съответно 6 %, докато при 5 kGy облъчването няма никакъв ефект. Тези експериментални данни бяха потвърдени от изчислените стойности за антиоксидантния капацитет спрямо Тролокс еквивалент. Според наличните литературни данни общата концентрация на полифенолните вещества корелира с антиоксидантния капацитет на прополиса. В настоящото проучване, данните за общо фенолно съдържание (ОФС) и РУА на пробите са в много добро съответствие, което показва, че антирадикаловата активност на прополиса се дължи основно на съдържанието на полифеноли. В настоящото проучване, въз основа на данните от ВЕТХ анализа, за слабия отрицателен ефект на гама облъчването с 2 и 10 kGy върху DPPH радикал улавящата активност на прополиса, вероятната причина е значителното намаляване на флаван-3-оли и фенолните киселини. Въпреки това, количеството на кверцетиновите гликозиди значително нараства, като в най-голяма степен се установява

при пробите облъчени с 5 kGy. В допълнение, при тях се наблюдава и по-висока стойност на фенолни киселини в сравнение с пробите облъчени с 2 и 10 kGy, което като цяло води до компенсиране на негативния ефект от облъчването и съответно стойностите на антиоксидантната активност спрямо Тролокс еквивалент и РУА остават непроменени спрямо необлъчените. Освен това, като се вземат предвид данните за ефекта на облъчването върху индивидуалните полифенолни вещества се вижда, че в облъчените проби с 5 kGy има най-голямо увеличение на концентрацията на някои от компонентите като кафеена киселина, р-кумарова киселина, рутин. В някои изследователски работи е установено, че р-кумаровата киселина и рутинът имат антиоксидантна способност да улавят DPPH радикали. Също така кафеената киселина, която е метаболит на кафеоилхинова киселина (с радикал улавяща активност съизмерима с тази на аскорбиновата киселина и тролокс), показва мощна DPPH радикал улавяща активност.

Данните от BETX анализа показват, че въпреки регистрираното повишаване в количеството на някои полифенолни съединения като кафеена киселина, кверцетин, рутин и др. след облъчване, други се разлагат. Такъв е случаят с катехин, който не е идентифициран във всички облъчени проби от прополис, докато необлъчената проба е богата на катехин. Липсата на това съединение, което е силен антиоксидант и ефективен уловител на свободни радикали също може да допринесе за намаляване на антирадикаловата активност на прополис, облъчен с 2 и 10 kGy. От друга страна, в процеса на гама третиране се генерират свободни радикали в резултат на разкъсване на връзки при разграждането на някои съединения. Антиоксидантните молекули, които присъстват в биологичните системи и натуралните продукти могат да даряват водородни атоми по време на процеса на улавяне на радикаловите частици и така да ги дезактивират. Обаче, в хода на процеса антиоксидантите се изчерпват, в резултат на което се установява намаляване на радикал улавящата активност.

Изследванията за пчелен прашец, който представлява цветен прашец, събран от растения и смесен със секрет от слюнчените жлези на пчелите и нектар или мед са описани в работа B5. Резултатите показват, че отделните дози гама радиация оказват различно въздействие върху радикал улавящата способност на двете изследвани реколти пчелен прашец (P1 и P2). За P1, единствено при пробите облъчени с 2 kGy се установява намаляване на антирадикаловата активност с приблизително 7%, спрямо необлъчените, докато при 5 и 10 kGy не се наблюдава промяна (в рамките на експерименталната грешка). Въз основа на данните, получени от BETX анализа [B3], можем да предположим, че този отрицателен ефект се дължи на значителното понижаване на концентрацията на рутин. В допълнение, се установява намаляване на общото съдържание на полифеноли след облъчване с 2 kGy. От друга страна, в случай на реколта P2, беше наблюдавано леко увеличение с приблизително 10 % в DPPH радикал улавящата активност при пробите прашец облъчени с 5 и 10 kGy, в сравнение с необлъчените и облъчените с 2 kGy. Тези резултати са в съгласие с получените данни за ефекта на облъчване върху общото полифенолно съдържание на отделните проби. Наблюдаваното нарастване, вероятно се дължи на образуването на повече на брой съединения с антиоксидантни свойства, получени в резултат от разлагането на полифеноли с по-висока молекулна маса до такива с по-малка, под въздействие на гама радиацията. Иначе, при прашец облъчен с 2 kGy не се наблюдава повишаване на антирадикаловата активност в противовес с резултатите за общото фенолно

съдържание. Възможно обяснение е, че при облъчване на пробите прашец от реколта Р2 с 2 kGy, може би се образуват фенолни съединения, които не са в активна форма и не могат да си взаимодействат с DPPH радикалите.

Експериментално определените стойности на параметъра IC_{50} и антиоксидантния капацитет спрямо Тролокс еквивалент показват, че антиоксидантният капацитет е 1.75 пъти по-висок за пробите от Р1 в сравнение с Р2, което е в съответствие и с получените резултати за общото фенолно съдържание.

Пчелният хляб (познат още като перга) произхожда от цветен прашец, събран от пчелите, дължащ се на млечнокисела ферментация. Според научната литература химическият му състав е подобен на този на пчелния прашец, обаче пчелния хляб се отличава с по-висока хранителна стойност и по-добра усвоимост от прашеца. Проучването на перга [B4], показва че гама облъчването засяга най-силно радикал улавящата активност на пробите облъчени с 5 kGy (нараства с 27 %) и 20 kGy (нараства с 19 %). Данните получени за антиоксидантния капацитет на необлъчените и облъчени проби перга спрямо Тролокс еквивалент потвърждават получените резултати за положителния ефект на облъчването с дози от 5 и 20 kGy. Докато при пробите облъчени с 10 kGy се наблюдава слабо намаляване с около 6 %. Причината за повишаването на антиоксидантната активност след гама третиране е комплексна. Установено е, че йонизиращото лъчение генерира радикали, което може да доведе до разкъсване на връзки в някои от съставките и в резултат на което да се образуват повече съединения с антиоксидантни свойства. За това свидетелства повишеното общо фенолно и флавоноидно съдържание в пчелния хляб след облъчване с 5 и 20 kGy. Данните от ВЕТХ анализа [B3] показват, че количеството на р-кумарова киселина, рутин и кверцетин нараства, което също е причина за положителния ефект на облъчване върху антирадикаловата активност при тези дози. В допълнение към по-високата РУА при проба от пчелен хляб облъчена с 5 kGy, в сравнение с 20 kGy вероятно допринася значителното нарастване на концентрацията на сирингинова киселина след гама третирането. Други възможни причини за наблюдаваното нарастване на РУА, като цяло при пробите от пчелни продукти са количеството редуциращи захари, генерирани по време на облъчване, образуването на двойни връзки, подобреното извличане на веществата с антиоксидантна активност от източника. От друга страна, при пробите облъчени с 10 kGy въпреки, че се установява нарастване на общото полифенолно съдържание, и в частност леко увеличаване на концентрацията на р-кумарова киселина, рутин, кверцетин и кафеена киселина в сравнение с необлъчената се наблюдава леко намаляване на РУА. Възможно обяснение за този резултат е вероятното разрушаване на някои нефенолни антиоксидантни молекули при тази доза йонизиращо лъчение, които имат малък принос към общия антиоксидантен капацитет, както и липсата на катехин, който е силен антиоксидант и високоефективен инхибитор на свободни радикали.

От получените резултати от изследванията на пчелни продукти може да се направи следния генерален извод:

Оптималната доза за облъчване на пчелни продукти с цел микробно обеззаразяване и удължаване на срока им на годност е 5 kGy, като тя води до повишаване на

антиоксидантната активност при пчелен хляб и пчелен прашец, докато при прополис не се установява ефект.

1.3. Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на плодове с метода на ЕПР

Развитието на науката за растенията в световен план се фокусира върху източниците на антиоксиданти, които могат да се използват за подобряване на качеството на храните и удължаване на срока им на годност, за хранителни цели, както и за лечение и профилактика на различни заболявания. Плодовете като шипка и годжи бери съдържат широка гама от полезни биологично активни съединения с потенциално положителни ефекти върху човешкото здраве. В световен мащаб производството на хранителни продукти на базата на сушени плодове може да реши проблема с краткия срок на годност на плодовете и тяхната сезонност. В допълнение, възможността за третиране на продукти с високо енергетично лъчение може да осигури микробиологично стабилни странични продукти. Известно е, че гама облъчването предпазва хранителните продукти от бързо разваляне и удължава техния срок на годност. Запазването на плодовете, чрез процес на облъчване принадлежи към категория за изискване на ниска и средна доза. За дезинфекция от насекоми, пресните и сушени плодове се облъчват в обхвата от 0,15–1,0 kGy. За удължаване на срока на годност на плодовете с няколко дни се прилагат дози от 1,0–3,0 kGy.

В работа B2 са представени изследвания на ефектът от облъчването на сух обезмаслен остатък от семки на шипка с дози от 10 и 25 kGy върху образуването на свободни радикали от една страна, а от друга върху антирадикаловата им активност използвайки ЕПР метода.

Спектърът на ацетонов екстракт от необлъчени семки от шипка показва тесен сигнал при g=2.00167, който вероятно се дължи на стабилни органични въглерод-центрирани радикали. Наличието на органични вещества в семките от шипка, притежаващи антиоксидантни свойства, посочва възможността тези радикали да са генерирани в резултат от дейности на улавяне.

Резултатите от проучванията на сух остатък от семки на шипка, показват, че той притежава радикал улавящи свойства, които нарастват приблизително с 19 % след облъчване с 10 и 25 kGy. Една от вероятните причини за този положителен ефект е повишаването на фенолното съдържание след облъчване, поради разлагането на някои високомолекулни полифеноли в резултат на взаимодействие с радикали индуцирани от радиацията и образуването на повече фенолни съединения с по-малки структури. При изследване на облъчени изсушени плодове от шипка от същия регион (Смолян, България) и реколта се установява значително повишаване на съдържанието на кверцетин, който е известен със силните си радикал улавящи свойства. Друга възможна причина за увеличаване на антиоксидантния капацитет е повишеното количество редуциращи захари след облъчване. Във връзка с това предположение, в друг научен труд за изсушени плодове от шипка е установено увеличаване на количеството редуциращи захари след облъчване като глюкоза и целобиоза. Освен това, като важни причини за повишената антиоксидантна активност са считани повишената ензимна активност и подобрената възможност за извличане на антиоксидантите от разрушената растителна тъкан по време на облъчване. От друга страна, гама-индуцираните свободни

радикали получени от разграждането на целулозата и нишестето в семки от шипка би могло да доведат до понижаване на антирадикаловата активност. Въпреки това, в настоящото проучване не е наблюдаван този ефект, вероятно поради по-ниското съдържание на влага в семките, което значително ограничава възможността фенолните съединения да участват в процеса на дезактивиране на свободните радикали. Това предположение се потвърждава от кинетични криви на спадане на радиационно индуцираните радикали в семена от шипка. Относително дългият времеви интервал на стабилност на индуцираните от радиацията радикали показва, че те не са дезактивирани от съединения с антиоксидантни свойства.

Зависимостта между уловените DPPH радикали (в %) и количеството екстракти от необлъчени и облъчени с 0.05, 2 и 10 kGy плодове от Годжи бери е оценена в работа B6. Резултатите показват, че антирадикаловата активност нараства с увеличаване на дозата на радиация, като при доза от 0.05 kGy увеличението е с 5%, при 2 kGy е с 13%, а при 10 kGy е с 15,6%. Експериментално определените IC_{50} параметри от линейните регресионни зависимости и стойността на антиоксидантния капацитет спрямо Тролокс еквивалент за различните проби показват, че радикал улавящият капацитет не нараства пропорционално на дозата на облъчване. Това вероятно се дължи на междумолекулно кръстосано свързване в полизахаридната структура, което се осъществява при по-високи дози и води до увеличаване на молекулното тегло. Ако полизахаридната структура е с права верига, сравними промени могат да бъдат достигнати при дози от 1–3 kGy.

В научната литература този ефект на нарастване на антирадикаловата активност се обяснява, главно с повишаване на количеството редуциращи захари, генерирани по време на облъчването. В допълнение, облъчването може да подпомогне образуването на двойни връзки в годжи бери, което може да бъде правдоподобно обяснение за постепенното градиращо увеличаване на DPPH радикал улавящата активност с дозата. Други изследователи предполагат, че повишената антиоксидантна активност на растенията след облъчване се дължи най-вече на повишената екстрахируемост на антиоксидантите от източника.

1.4. Изследване на ефектът от гама радиационна обработка върху радикал-улавящата активност на ядки с метода на ЕПР

Ядки, като фъстък и бадем са ценен източник на масло и други биологично активни компоненти като протеини, диетични фибри, витамини, антиоксиданти, микроелементи. Въпреки това, ядките често са склонни да се заразяват с вредители като плесени, насекоми, повърхностни микроорганизми, микробни популации и т.н. За щастие този проблем лесно може да бъде преодолян, чрез прилагане на гама-лъчение, което е бърз, много ефективен, евтин, сигурен и безопасен метод за стерилизация на храната, одобрен в много страни. Максимално допустимата доза за целта е 10 kGy, но Китай, САЩ и Канада провеждат карантинна радиационна обработка до 30 kGy. Заедно с всички предимства на гама-облъчването, са възможни някои отрицателни ефекти, провокирани от реактивни кислородни частици и други радикали, които могат да увредят биологично активните вещества. С цел да се проучи ефектът на гама обработката на ядки върху радикал улавящата им активност те са облъчени със средна (10 kGy) и висока доза (25 kGy) радиация.

В работа В7 е установено, че радикал улавящата активност на фъстъци намалява с увеличаване на дозата на облъчване като при 10 kGy понижаването е с 21 %, а при 25 kGy е с 31 %. От друга страна, антирадикаловата активност на пробата облъчена с 25 kGy зависи от времето и намалява допълнително с 16 % шест месеца след облъчване, спрямо измерванията направени няколко часа след третиране, докато в пробата облъчена с 10 kGy тя не се променя във времето. Проучването на радикал улавящата активност на необлъчени и облъчени фъстъци показва нарастване на процентите уловени DPPH радикали като функция от времето. Кинетичните криви показват линейна зависимост в първите 45 мин и след това постепенно затихва, с изключение на пробата третирана с 25 kGy, измервана шест месеца след облъчването. Реакцията на улавяне на DPPH радикалите от екстракта от фъстъци облъчени с 25 kGy и проследена шест месеца след облъчването се осъществява по-бавно - приблизително 55 минути след смесване на реагентите.

В пробите от лешници [В8] е наблюдаван същият ефект на времето след облъчване върху антирадикаловата активност като при фъстъци. Резултатите показват, че шест месеца след облъчване в радикал улавящата активност на лешници третирани с 10 kGy няма промяна, докато при пробите облъчени с 25 kGy тя намалява шест месеца след радиационната обработка. Сравнявайки с необлъчените проби от лешници, радикал улавящата активност намалява с 12,5 % за пробите облъчени с 10 kGy (независимо от времето след облъчване), 31% за пробите, облъчени с 25 kGy няколко часа след облъчването и 43 % за пробите, облъчени с 25 kGy шест месеца след това облъчване. Кинетичните криви показват линейна зависимост на сигнала до 55 мин. и след това реакцията постепенно затихва.

Изследванията на ядки [В7, В8 и Г3] са извършени с финансовата подкрепа на Фонд „Научни изследвания“, по проект с договор DN 19/14.

1.5. Обобщени приноси на научните трудове включени в хабилитационната справка:

- Електронния парамагнитен резонанс е подходяща техника за оценяване на ефекта от радиационната обработка върху радикал улавящата активност на натурални продукти и храни.
- За първи път с ЕПР метода е проучено генерирането на свободни радикали в резултат от гама-облъчването, както и влиянието му върху антирадикаловия капацитет на изследваните проби.
- Всички изследвани проби проявяват антирадикалова активност като третирането им с високо енергетично лъчение с цел дезинфекция и удължаване на срока им на годност води до повишаването или намаляването й, в зависимост от погълнатата доза радиация, използвания изходен материал и разтворител при екстракцията, както и от времето на съхранение. В други случаи радиационната обработка с някои дози гама лъчение не причинява съществени промени в радикал улавящата активност на пробите.
- ЕПР метода е ефективен за установяване на оптималната доза високо енергетично лъчение с цел микробно обеззаразяване, водеща до повишаване на антиоксидантната активност или без да се установи промяна.

- Резултатите от тези проучвания са полезни за намирането на ефективни, не токсични биоактивни вещества, които би могло да бъдат използвани като уловители на свободни радикали за приложение в превантивната медицина. Освен това натуралните продукти на растителна основа, богати на биоактивни вещества могат да бъдат от голям интерес за индустриални цели. Тези продукти могат да се разглеждат като потенциални съставки за разработването на функционални храни, също да служат като естествена суровина за много козметични продукти, лекарства и храни, използвана за подобряване на тяхното качество.

2. АВТОРСКА СПРАВКА НА НАУЧНИТЕ ПУБЛИКАЦИИ В ИЗДАНИЯ, КОИТО СА РЕФЕРИРАНИ И ИНДЕКСИРАНИ В (WEB OF SCIENCE И SCOPUS), ИЗВЪН ХАБИЛИТАЦИОННИЯ ТРУД – ПОКАЗАТЕЛ Г

Електронен парамагнитен резонанс спектроскопията е високочувствителна техника, която открива парамагнитни частици (наричани още свободни радикали), които се индуцират от облъчването в органични и неорганични вещества. ЕПР също така предоставя информация за количеството, химичния състав, електронната структура и поведението на движение на парамагнитните частици. Във връзка с това ЕПР техниката е широко използвана за определяне на местата на увреждане от облъчването в много вещества.

Справката от основните научни приноси на изследователската работа извън хабилитационния труд е направена върху 14 научни публикации *(публикации от Г1 до Г14).* Основните научни приноси могат да бъдат обобщени тематично в следните направления:

- Анализ на ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловите свойства на храни и органични съединения с метода на ЕПР спектроскопия [Г3, Г4];
- Изследване на свободните радикали и ефекта от външни въздействия като високо енергетични лъчения и др. при органични вещества [Г11, Г12, Г13, Г14] с метода на ЕПР спектроскопия;
- Охарактеризиране на каталитични материали [Г1, Г2, Г5, Г6, Г7, Г8, Г9, Г10] с ЕПР спектроскопия.

2.1. Анализ на ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловите свойства на храни и органични съединения с метода на ЕПР спектроскопия.

Кандидатът работи основно в това направление, което е продължение на приносния характер на трудовете от Хабилитационната справка. В нея вече са описани ползите и недостатъците при подлагане на някои храни и натурални продукти на радиационна обработка с цел дезинфекция и удължаване срока им на годност. Тук ще представя проучвания за ефекта от гама радиация върху антирадикаловата активност на бадеми и някои органични съединения – аскорбинова киселина (AA), цистеин (Cys) и дифениламин (DPA).

Сред ядките, бадемите са едни от най-консумираните, поради отличния им вкус и все по-често доказваните ползи за здравето. За да се предпазят, лесно и евтино от развитие на патогенни микроорганизми и по този начин да се удължи срока им на годност, бадемите могат да бъдат третирани с гама лъчи. В работа Г3 е изследвана зависимостта на 1,1-дифенил-2-пикрилхидразил (DPPH) радикал улавящата активност от времето на облъчени с 10 и 25 kGy и нетретирани обезмаслени бадеми. Наблюдавано е постепенно нарастване на антирадикаловата активност с течение на времето, като до около 40 мин. зависимостта е линейна, докато след приблизително 160 минути се установява плато. Резултатите показват, че след облъчване на проби от бадеми с 10 и 25 kGy РУА намалява съответно с 9% и 4%. В много литературни източници се посочва силната връзка между съдържанието на феноли в ядките и антиоксидантните им способности.

Генерирането на свободни радикали е един от основните ефекти на гама облъчването, защото йонизиращото лъчение освобождава електрони от молекулите. Тъй като антиоксидантните молекули улавят гама-индуцираните радикали в хода на процеса, те се изчерпват. От друга страна, в това изследване не се откриват промени в общото фенолно съдържание на пробата облъчена с 10 kGy следователно, изразходването на антиоксидантите не може да бъде компенсирано и това води до по-ниска антирадикалова активност. Обаче, в пробата облъчена с 25 kGy се регистрира увеличение в общото количество полифеноли, от което може да се предположи, че това компенсира намаляването на антирадикаловата активност, поради изчерпване на антиоксидантите след облъчване с по-висока доза радиация.

Установено е, че редица фактори биха могли да са отговорни за наблюдаваните разлики в резултатите от ефекта на облъчване в РУА на ядки. Генотипа, географските и условията на околната среда, техниката на култивиране, използвана през периода преди прибиране на реколтата, условията за съхранение след прибиране на реколтата, процедурата за екстракция и използваният разтворител, третиране на пробата (сушене, печене, облъчване), дозата на облъчване и т.н. могат да повлияят на химичния състав на растителната храна и да играят решаваща роля върху фенолното съдържание. Облъчването може да причини разрушаване на ковалентните връзки в полифенолите и те да се разградят до съединения, които не проявяват антиоксидантни способности. Този процес е по-силно изразен при пробите облъчени с 10 kGy.

С цел подобряване на точността и прецизността на съществуващите дозиметрични материали, както и разработването на нови системи с подобрени характеристики е изследвано влиянието на гама облъчването върху органични съединения, притежаващи антирадикалова активност – AA, Cys, DPA [Г4]. Те са използвани за получаване на нови дозиметрични материали в двукомпонентна смес на базата на захароза. Известно е, че облъчването с високи дози йонизиращи лъчения генерира свободни радикали в материалите. ЕПР спектроскопията е широко използван метод за дозиметрични измервания и ефективен при определяне на радикал улавящата активност (РУА) на органични съединения. При използване на две органични съединения като захароза и аскорбинова киселина е установено, че добавената аскорбинова киселина към захарозата води до намаляване на нейния дозиметричен отклик. Този факт е свързан с антирадикаловата активност на аскорбиновата киселина. Това може да отвори нова възможност за приложение на аскорбиновата киселина като радиопротектор. За да се провери тази възможност в настоящото изследване, захарозата е смесена с различни

вещества, притежаващи антирадикалов капацитет и проявяващи антиоксидантни свойства, за да се установи как те влияят върху ЕПР отклика на захарозата. Радикал улавящата активност на веществата, смесени със захароза, е оценена чрез ЕПР техниката, като е използван стабилният DPPH радикал с цел да се намери връзката между антирадикаловия капацитет на тези вещества и намаления ЕПР отклик на захароза, облъчена с гама радиация, когато те се облъчват едновременно.

Резултатите показват, че облъчването на АА и Cys с дози от 0.5 до 5 kGy не води до забележима промяна на тяхната антирадикалова активност, докато облъчването с 10 и 20 kGy оказва влияние. Наблюдавано е, че антирадикаловата активност на АА след облъчване намалява, докато облъчването на Cys води до повишаване на неговата активност. По-значително намаляване на РУА се наблюдава при аскорбинова киселина облъчена с 10 kGy, отколкото при пробата облъчена с 20 kGy. Пробите цистеин показват постепенно увеличаване на антирадикаловата активност с увеличаване на дозата на облъчване. Резултатите показват, че цистеинът, облъчен с 10 и 20 kGy, показва около 25% по-висока РУА в сравнение с аскорбиновата киселина, облъчена със същите дози. Изследването на DPA със същата концентрация показва, че антиоксидантната му способност е пренебрежимо малка в сравнение с тази на АА и Cys.

От направените проучвания в направление „Анализ на ефекта от гама-облъчване върху антирадикаловите свойства на храни и органични съединения с метода на ЕПР спектроскопия“ могат да се направят следните изводи:

- Добавените към захарозата вещества с антирадикалова активност (АА, Cys и DPA) намаляват ЕПР отклика на захарозата, което означава, че новите смесени материали не показват по-добри дозиметрични свойства от чистата захароза.
- Радиационната обработка на бадем води до слабо понижаване на антирадикаловите му свойства, което е по-силно изразено при пробите облъчени с 10 kGy.

2.2. Изследване на свободните радикали и ефекта от външни въздействия като високо енергетични лъчения и др. при органични вещества с метода на ЕПР спектроскопия

Хиалуроновата киселина (ХК) или хиалуронан играе важна роля в много биологични процеси като генериране и обновяване на тъкани, туморна атака и т.н. и намира много приложения в медицината, фармацията и козметиката. Основните предимства на ХК като безопасен и често използван дермален филър в естетичната медицина са нейните овлажняващи, анти-стареещи, подмладяващи ефекти, също и за повишаване на еластичността на кожата. От друга страна, лазерните и рентгеновите лъчения се използват за различни дерматологични и дентални медицински приложения. И двете са електромагнитни вълни, които са от съществено значение за медицинската диагностика и лечение и биха могли да повлияят на хиалуроновата киселина. С цел да се установи ефекта от тези лъчения, в работа Г11 проби от ХК са облъчени с рентгенови лъчи и лазерни лъчения с различни дължини на вълните (511, 578, 808 и 1540 nm), за да се определи дали те водят до разграждане на хиалуроновата киселина и до загуба на основните й свойства. Изследванията са проведени с метода на електронен парамагнитен резонанс и инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие (FT-

IR). ЕПР спектърът на необлъчен хиалуронан показва следи от Mn^{2+} йони с добре изразено свръхфино разцепване. Свръхфиното разцепване се дължи на взаимодействието на спина на електрона с магнитния момент на манганови йон, който има ядрен спин I = 5/2, в резултат се наблюдават шест ЕПР линии. Характерният g-фактор на свободния електрон е 2.0023. Намиращ се в диапазона между третата и четвъртата линия на мангана, където може да се очаква регистриране на свободни радикали, индуцирани по време на облъчването. ЕПР измерванията са извършени при ниска температура (123 K) с цел повишаване чувствителността на спектралния метод. По този начин всички процеси в пробата се спират, поради замразяване. ЕПР изследванията при ниски температури не показват никакви промени в спектъра на филъра с ХК след облъчване. Възможни са няколко причини за тези резултати, едната е, че използваните в експеримента дози рентгенови и лазерни лъчения са достатъчно ниски и не водят до образуване на свободни радикали. Втората причина произтича от вида на пробата, която всъщност представлява стабилизиран хидрогел на хиалуроновата киселина. Установено е, че стабилизираната омрежена структура е по-устойчива на разграждане. От друга страна, свободните радикалите във водна среда лесно рекомбинират и бързо изчезват (във филъра с ХК има значително количество вода). Друга възможна причина е, че вследствие на облъчването се генерират много кратко живущи свободни радикали и при използваните експериментални условия е трудно да се регистрират.

Проведеното проучване, с помощта на ЕПР и FT-IR спектроскопия показва, че не се извършва разлагане на първичната структура на хидрогела на хиалуроновата киселина след рентгеново и лазерно облъчване. Резултатите от FT-IR изследването не показват деполимеризация на хиалуронана, напротив те предполагат омрежване на полимера, в резултат на приложените дози радиация при дължини на вълната 511 nm и 808 nm. Процесът на омрежване, стабилизира структурата и тя е по-устойчива на разграждане. От изследванията може да се заключи, че облъчване с рентгенови лъчи с приложена доза като за дентална снимка, не предизвиква промени във филъра, съдържащ хиалуронова киселина.

В работа Г12 са регистрирани ЕПР спектри на различни видове паста продукти, закупени от местната пазарна мрежа. Всички проби, приготвени от брашно и вода, показват синглетна ЕПР линия с g=2.0049±0.0003 и ширина на линията ΔH=0.95±0.05 mT. g-факторите на регистрираните спектри на паста предполагат откриването на O-центрирани радикали, вероятно дължащи се на свободни радикали от нишесте в пшеничното брашно. Ако тази паста е допълнително печена, тя показва приблизително три пъти по-интензивен спектър със същите ЕПР параметри. Най-вероятно термично генерираните свободни радикали са формирани в резултат на развитието на реакцията на Майлард. Пастата, съдържаща някои добавки като мазнини, мляко, яйчен прах и др., показва приблизително от три до петнадесет (в юфка) пъти по-интензивна ЕПР линия със същия g-фактор. Интензивният спектър може би се дължи на процеси на окисление на мазнините от добавките към тестени изделия в допълнение към реакцията на Майлард. Проба от пшенично брашно показва слаб ЕПР синглет с g=2.0040±0.0003 и ΔH=0.83±0.02 mT, което предполага C-центрирани свободни радикали, вероятно дължащи се на механично индуцирани свободни радикали в процеса на смилане на пшеничното зърно. След замесване на тесто от брашно и дестилирана вода се наблюдава промяна в ЕПР параметрите на сушените при 28, 65, 75 и 93 ± 1 °C проби

(g=2.0047±0.0002; ΔH=0.93±0.03 mT). Този резултат може би е свързан с факта, че в нишестето и протеините, които са основните компоненти на пшеничния грис се извършва структурна трансформация по време на обработката на пастата и се образуват свободни радикали.

Също така е изследвано влиянието на условията на сушене и съхраняване върху генерирането на свободни радикали в домашно направена паста. Експерименталните резултати показват, че относителният брой парамагнитни частици, зависи от температурата и времето на сушене. Увеличаването на относителната концентрация на свободните радикали с нарастване на температурата на нагряване в сушени проби най-вероятно може да се дължи на генерирането на свободни радикали в следствие на окислителни процеси протичащи при 28 °C, докато при повишаване на температурата (65, 75, 93 °C) в допълнение се развива реакция на Майлард. От друга страна, при съхраняване на тестените изделия в инертна атмосфера, броят на свободните радикали остава постоянен в сравнение с тези, изложени на кислород от въздуха. Относителната концентрация на свободните радикали в пробата, държана на въздух до около 30-ия час е почти постоянна, след който рязко нараства. Може да се предположи, че в началото (до 30-ия час), някои антиоксиданти естествено присъстващи в пастата, я предпазват от окисление. След тяхното изразходване в процеса, броят на свободните радикали рязко се увеличава, предполагайки протичане на типично верижно радикалова окислителна реакция. От получените резултати може да се стигне до заключението, че сушене под вакуум предпазва пробите от паста от генерирането на свободни радикали. Също така съхранението на тестеното изделие в инертна атмосфера, я предпазва от окислителни процеси.

Чаят е една от най-популярните напитки в целия свят заради привлекателния си вкус и аромат. Също така има много проучвания за неговите силни антиоксидантни свойства. В литературата обаче има само няколко работи, в които се обсъждат ЕПР характеристиките на свободните радикали генерирани от облъчването на чай, в които регистрирането на целулозен триплет чрез ЕПР спектроскопия е неуспешно. Наличието на т.нар. „целулозоподобен“ ЕПР спектър, който се дължи на генерирането на свободни радикали в целулозата в следствие на облъчване е залегнало в Стандарт EN 1787 на Европейската комисия по стандартизация като сигурно доказателство за радиационна обработка на проби от растителен произход. В настоящото изследване [Г13] е тествана способността на ЕПР техниката да открива разлика между облъчени и необлъчени проби от зелен чай.

В проби от необлъчен зелен чай [Г13] се регистрира един симетричен ЕПР сигнал с g = 2.0044±0.0003 и ширина на линията от пик до пик 9.0±0.1 G. Този природен сигнал е типичен за много растения и е отнесен към семихинонови радикали, формирани в процеса на окисление на полифенолните вещества в растението. Облъчването с γ-лъчи на тези проби води до появата на триплетен сигнал със същия g-фактор и ширина на линията. Регистрираният триплет в облъчен зелен чай е съставен от интензивна централна линия и две слаби сателитни линии, разположени около централната на разстояние от 65 G една от друга. Появата на този целулозоподобен ЕПР спектър се счита за недвусмислено доказателство за радиационно третиране.

В настоящата работа е проследена стабилността на двете сателитни линии от времето на съхранение на пробите зелен чай. Резултатите показват, че интензитета на сателитните линии постепенно намалява и напълно изчезват един месец след облъчване. Интензитета на централната единична линия за пробите от чай също намалява с 43% за период от един месец. Този ефект се дължи на наличието на влага и кислород, фактори поддържащи ускореното изчезване на свободните радикали. Следователно, един месец след облъчването, когато сателитните линии са изчезнали, ЕПР методът, описан в протокол EN 1787 (прилаган при облъчени храни, съдържащи целулоза), не може да даде полезна информация за предишно третиране на тези проби. Заради това е приложена методология за удължаване на периода от време, в който тези продукти могат да бъдат идентифицирани като облъчени. Следвайки я, облъчените проби от чай са съхранявани 40 дни след облъчването, период за който е сигурно, че сателитните линии са изчезнали, след което пробите са подложени на нагряване в продължение на 1 час при 60°C. Проследена е разликата в интензитетът на централната линия преди и след нагряване. Резултатите показват, че интензитетът на централния сигнал намалява с 18% след нагряване на облъчените проби от зелен чай. В същото време интензитетът на централната линия в необлъчени проби остава почти непроменен. Намаляването на интензитета на централната линия след нагряване може да се разглежда като доказателство за минало облъчване.

В работа Г14 са изследвани свободните радикали в необлъчени и облъчени хранителни добавки, съдържащи стандартизиран антоцианинов концентрат, приготвен чрез лиофилизация на червено вино, витамини С, Е (някои от тях) и пълнители, чрез ЕПР спектроскопия. Червените вина са познати със техните силни антиоксидантни свойства, дължащи се на фенолните им компоненти.

Необлъчените проби показват една синглетна линия с g-фактор 2.00397±0.0002, която най-вероятно се дължи на свободни радикали от антоцианините. След облъчване с 10 kGy гама лъчи на таблетки Еновитон, Еновитон С и Еновитон СЕ, всички проби показват сложни ЕПР сигнали, центрирани при стойност на g = 2.0034. ЕПР спектърът на облъчен Еновитон е различен от този на Еновитон С или Еновитон СЕ. За да бъде обяснен произхода на сложните ЕПР спектри, основните помощни вещества в изследваните проби като микрокристална целулоза, аскорбинова киселина, талк, магнезиев стеарат и витамин Е са облъчени и са регистрирани техните спектри. Микрокристална целулоза и аскорбинова киселина, в които преди облъчване не се детектира ЕПР сигнал, показват сложни спектри след облъчване. В другите помощни вещества - магнезиевият стеарат и витамин Е не се регистрират ЕПР сигнали преди и след облъчване, докато талка показва слаб ЕПР спектър състоящ се от шест линии на Mn^{2+}, който не е чувствителен към гама облъчване. Записаните експериментални спектри на хранителните добавки не показват характеристиките на спектъра на талка. При сумиране, извършено с програма Origin, на ЕПР спектъра на антоцианините с този на микрокристалната целулоза се получава резултатен спектър, който е в добро съответствие с този на облъчения Еновитон. Следователно може да се заключи, че регистрираният ЕПР спектър на облъчен Еновитон основно се дължи на микрокристалната целулоза. Същата процедура беше използвана за идентифициране на ЕПР спектрите на облъчени Еновитон С и Еновитон СЕ. Резултатите показват, че техните ЕПР спектри са еднакви и се дължат на припокриване на три отделни спектъра - тези на микрокристална целулоза, аскорбинова киселина и от антоцианините.

Изглежда, че съставките на микрокристалната целулоза и аскорбиновата киселина са главно отговорни за гама-индуцираните парамагнитни центрове в пробите от Еновитон С и Еновитон СЕ. Намерени са количествените съотношения на отделните компоненти в изследваните проби. За Еновитон е 32% антоцианини и 68% микрокристална целулоза, докато за Еновитон С съотношението антоцианини/микрокристална целулоза/аскорбинова киселина е 25%:36%:39%.

Проследена е стабилността на гама индуцираните парамагнитни частици в изследваните проби, за шест месечен период на съхранение. Наблюдава се, че интензитета на отделните ЕПР пикове намаляват с различна скорост, поради припокриването на отделните сигнали от антоцианини, микрокристална целулоза и витамин С. Най-значително намаляване на интензитета като функция от времето се установява при централният пик, който всъщност е суперпозиция от няколко радикалови компоненти. За Еновитон намалява с 30%, докато при Еновитон С и Еновитон СЕ с 40%. Бавното намаляване на интензитета на пиковете, показва, че скоростта на рекомбинация на свободните радикали е ниска, а свободните радикали при стайна температура са доста стабилни във времето.

Основните изводи, които могат да се направят въз основа на изследванията в направление „Изследване на свободните радикали и ефекта от външни въздействия като високо енергетични лъчения и др. при органични вещества с метода на ЕПР спектроскопия“ са следните:

- С метода на електронния парамагнитен резонанс е получена важна информация за вида и стабилността на генерираните парамагнитни частици в изследваните проби, в резултат на външни въздействия, като облъчване с високо енергетични лъчения, нагряване и др.
- С ЕПР метода е установен ефекта от начина на приготвяне на някои храни, като паста продукти и условията на съхранение върху количеството на индуцираните радикали в тях. От изследванията може да се заключи, че сушене под вакуум предпазва тестените изделия от генерирането на свободни радикали. Също така съхранението на паста продуктите в инертна атмосфера, ги предпазва от окислителни процеси.
- С метотиде на електронен парамагнитен резонанс и инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие не се установява разрушаване на първичната структура на хидрогел хиалуронова киселина след облъчване с рентгенови лъчи и различни видове лазерни лъчения.
- ЕПР спектроскопията е чувствителна и ефективна аналитична техника, с която е идентифицирана радиационна обработка в проби от зелен чай.

2.3. Охарактеризиране на каталитични материали с ЕПР спектроскопия

Метода на електронния парамагнитен резонанс е широко използван в различни области на науката и позволява получаване на информация за структурата и свойствата на парамагнитните системи. Чрез него могат да се характеризират различни каталитични материали, да се определи окислителното и координационно състояние на парамагнитни йони, да се открият кристални дефекти (ваканции или атоми намиращи се в между атомните пространства на кристалната решетка), добавени примесни атоми, както и свободни и захванати носители на заряд. В това направление са включени осем

от трудовете [Г1, Г2, Г5, Г6, Г7, Г8, Г9, Г10], като са представени изследванията на каталитичните материали проведени с ЕПР спектроскопия от участника в конкурса, гл.ас., д-р Ралица Младенова.

Фотокатализата е ефективен подход, използващ полупроводников материал като фотокатализатор за ускоряване на разграждането на органични замърсители. Фотокатализаторите предлагат предимството да увеличат ефективността на процеса на пречистване на отпадъчните води, чрез ефективно разграждане на органични оцветители до по-прости продукти с по-ниски екологични рискове. Сред популярните фотокатализатори са наноструктурните полупроводници, като TiO_2 и ZnO, които са предпочитани поради тяхната достъпност, рентабилност и екологична съвместимост. Обикновено благородни метали, като сребро, се използват широко като съкатализатори за подобряване на фотокаталитичните характеристики на ZnO и TiO_2. Сред тях среброто се откроява като един от най-често използваните поради отличната си електрическа проводимост, химическа стабилност и висок редукционен потенциал. Когато се въведат върху повърхността на фотокатализатора, Ag наночастиците могат да действат като капани или акцептори на електрони. В резултат на това се удължава животът на двойките електрон-дупка, което води до повишаване на каталитичната ефективност на полупроводника.

Изследванията описани в научни трудове Г1 и Г2 са фокусирани върху създаването и характеризирането на TiO_2 и ZnO филми, създадени чрез зол-гел метод с нанасяне, чрез потапяне. Чрез фотофиксация на Ag (I) йони във водната фаза под УВ осветяване, филмите впоследствие са модифицирани на повърхността със слоеве Ag съкатализатор. За изследване на ефекта от УВ облъчване върху дефектните състояния и вграждането на Ag в пробите е използвана електронен парамагнитен резонанс спектроскопия. Тя е широко използвана за получаване на основна информация за естеството на дефектите и за определяне на влиянието на добавките върху каталитичните свойства на ZnO и TiO_2.

Всички Ag-дотирани филми ZnO [Г2] показват интензивна ЕПР линия при g=1.96, която може да бъде отнесена към така наречения повърхностен ефективен масов донорен (SD) център в кристали ZnO. Някои автори свързват SD центъра с дефекти в обема, произхождащи от отрицателно заредени Zn ваканции. Освен това, се регистрира слаб сигнал при g=2.002, отнесен към дефекти на повърхността, произхождащи от единично йонизирани кислородни ваканции (V_0^+). В изследването бяха открити някои разлики в ЕПР спектрите на проби с и без ултравиолетово облъчване. В Ag-дотиран ZnO без УВ облъчване беше регистриран много слаб ЕПР сигнал при g=2.048, вероятно дължащ се на абсорбиран кислород O_2^-. Освен това, в същата проба е регистриран сигнал при g=2.14, вероятно отнесен към Zn ваканция. Междувременно, в ZnO/Ag пробата, облъчена с УВ, е открита много слаба ЕПР линия с g=2.04. Подобни линии са наблюдавани в предишни изследвания и са свързани с дефекти като отрицателно заредени комплекси цинкова ваканция- цинк в между атомното пространство (V^-_{Zn}:Zn_i^0) или $V_0 – V_{Zn}$ клъстери.

Във филми от TiO_2 е регистриран тесен сигнал с $g_\perp$=1.99 и $g_{//}$=1.96 [Г1]. Този сигнал също е открит в колоиден TiO_2 анатаз и е отнесен към Ti^{3+} йони. След дотиране със сребро е регистриран интензивен ЕПР сигнал при g=2.0038, който може да бъде отнесен към кислородни ваканции.

И в двете проби от Ag-дотирани ZnO и TiO_2 филми, само след УВ облъчване се регистрира интензивен широк сигнал при g=2.38, който се отнася до Ag^{2+} център. Среброто влиза в тяхната решетка като Ag^+ йон. Ag^+ йон е диамагнитен с $4d^{10}$ електронна конфигурация и не показва никакъв ЕПР спектър. Въпреки това, Ag^+ йон може да загуби електрон при УВ облъчване, водещо до образуване на парамагнитен Ag^{2+}. Сребърните частици имат способността да съхраняват заряд и да приемат електрони, намалявайки рекомбинацията на носителите и увеличавайки производството на реактивни кислородни частици.

Цинковият оксид предизвиква значителен интерес, тъй като има много приложения - в микроелектрониката, пречистване на околната среда, биомедицина, фотокатализа, корозия и т.н. В работа Г6 е описано изследване на наноразмерни наночастици ZnO, получени чрез т. нар. „зелен синтез“, използвайки екстракт от листа на Mentha arvensis (MA) като стабилизиращ/редуциращ агент, последвано от хидротермично третиране при 180 °C. Изследвани са прахообразни проби с различно съдържание на MA - G0 (0% MA), G1 (10 % MA) и G2 (20 % MA). ЕПР анализа на проба G1 показва наличие на две линии в спектъра. Регистрираният сигнал при g=1.9534 е отнесен към така наречения повърхностен донорен (SD) център в кристали ZnO, който би могло да е свързан с кислородна ваканция. Друго предположение е, че SD центъра е свързан с Zn – дефекти. Вторият сигнал е детектиран при g=1.997. Съгласно литературните данни, сигнал с g-фактор близък до този на свободния електрон 2.0023 в ZnO, отговаря на единично йонизирана кислородна ваканция (V_0^+). В спектърът на проба G2, не се наблюдава сигнала с g=1.9534, докато при 324 mT се регистрира нова резонансна линия, която се приписва на V_0-V_{Zn} клъстери. Други изследователи регистрират сигнал при g=2.03, който свързват с комплекси отрицателно заредена цинкова ваканция-между атомен цинк (V^-_{Zn}:Zn_i^0).

Напоследък вниманието на научната общност е привлечено от възможността за получаване на високоефективни фотокатализатори на основата на TiO_2 дотиран с фосфор. Известно, че фосфор дотираните TiO_2 наночастици проявяват висока фотокаталитична активност при облъчване със слънчева светлина, която е по-висока от тази на недотирания TiO_2.

В работа Г7 с ЕПР метода, са изследвани проби на нова трифазна смес от TiO_2 (*Magneli* от хомоложни серии с по-висок порядък, брукит и анатаз), съдържаща фосфор дотиращ примес. ЕПР спектрите на пробите при 298 K показват сигнали с различен интензитет, които съответстват на няколко парамагнитни центрове. Регистрираните парамагнитни центрове с g_1 = 2.025, g_2 = 2.01 и g_3 = 2.002 могат да се отнесат към O_2^- радикали на повърхността на TiO_2. При немодифицираната проба линията с g_3 е припокрита от интензивен пик с g = 2.007. Вероятно този пик може да произхожда от дефект-дупка в не облъчван TiO_2. Наблюдава се, че интензитета на сигнала при 2.007 зависи от количеството P_2O_5. Слабият сигнал при g = 1.987 може да се отнесе към наличието на Ti^{3+} йони. За да се получи по-подробна информация за изследваните проби, са регистрирани ЕПР спектри на пробите при 123 K. При ниска температура много дефект свързани частици и ваканции в TiO_2 могат да бъдат открити, поради ролята на спин-решетъчната релаксация. Регистрираните при 123 K спектри, представляват суперпозиция от ЕПР линии на различни парамагнитни частици, поради което е трудно да се определи техният произход. Основните сигнали са наблюдавани в интервала от 323 mT до 342 mT, вероятно поради адсорбиран кислород O_2^-, O^- йон, $Ti^{4+}O^{2-}Ti^{4+}O^{-\bullet}$

радикал, кислородни ваканции и Ti^{3+} места в структурата на TiO_2. Пикът при g ≈ 2.001 може да се отнесе към кислородни ваканции. Наблюдава се леко изместване на стойността на g-фактора към по-ниско магнитно поле в дотирания TiO_2 (за недотирания TiO_2 g = 2.001, а за P_2O_5 дотирания TiO_2 g = 2.0018), което вероятно показва взаимодействие между частиците при дотиране с P_2O_5. В пробата на недотирания TiO_2 е наблюдавано разширяване на линията с g = 1.981, дължаща се на Ti^{3+}, вероятно поради по-силното спин-спиново взаимодействие между намиращите се наблизо кислородни и титанови атоми в сравнение с дотирания TiO_2. Може да се предположи, че наличието на Ti^{3+} в недотираните прахове се дължи на Magneli фаза. В пробите на TiO_2, дотирани с P_2O_5, се регистрират сигнали с $g_{\perp}$ = 1.982 и $g_{//}$=1.955, дължащи се на Ti^{3+} йони с аксиална симетрия. Наблюдавани са, вероятно поради различното обкръжение след дотиране с P_2O_5 и вероятно образуване на Ti-O-P връзки. Сигналът с g фактор $g_{//}$=1.955 в спектрите на P-дотираната проба (7.5 mol%) може да се отнесе към наличието на Magneli кристалографска фаза (в съответствие с HRTEM анализа). Сравняването на ЕПР интензитетите на регистрираните сигнали за недотиран и фосфор-дотиран TiO_2, показва нарастване на количеството на дефектите - кислородни ваканции и Ti^{3+} йони. Има право пропорционална зависимост между количеството на формираните Ti^{3+} йони и кислородните ваканции, тъй като когато Ti^{4+} йон се променя в Ti^{3+} йон, локалният електростатичен баланс се нарушава и трябва да бъде въведена O_v, заради компенсиране на заряд. Една от причините за високата фотокаталитична ефективност на P-дотирания TiO_2 е наличието на повече дефекти в решетката, открити и характеризирани с ЕПР метода.

Фосфор дотирани нанопрахове TiO_2, с различно съдържание на фосфорна добавка (1.25-10 mol%) са тествани за фотокаталитично разграждане на азобагрилото Reactive Black 5 (RB5) от воден разтвор под УВ осветяване [Г9]. За целта са синтезирани проби от TiO_2 дотиран с фосфор, чрез хидротермичен метод, последван от калциниране при 450 ˚C. 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%) е постигната след 120 минути при УВ облъчване използвайки проба от TiO_2, съдържаща 1.25 mol% на P добавка. Наличието на Ti^{3+} йони в синтезираните фосфор дотирани TiO_2 фотокатализатори са доказани чрез ЕПР анализ. Известно е, че Ti^{3+} йоните могат да образуват ново състояние на подниво под зоната на проводимост и така да се генерират повече електрони и дупки. Ti^{3+} местата могат да уловят фотогенерираните електрони в проводящата зона и да предотвратят рекомбинацията на двойки електрон-дупка. Излишъкът от Ti^{3+} действа като център за рекомбинация на носители на заряд и повишава рекомбинацията на двойки електрон – дупка, което води до намаляване на фотоактивността. Следователно, оптималното съдържание на Ti^{3+} може да бъде важен фактор, водещ до подобрение на кинетиката на реакцията. Сравняването на интензитетите на регистрираните ЕПР сигнали доказва, че нарастващото количество на добавката води до увеличаване на количеството на Ti^{3+} йони в праховете. По този начин нарастващото количество фосфорна добавка над неговата оптимална стойност (1.25% в нашия случай) понижава фотокаталитичната ефективност на праховете от титанов диоксид, дотиран с фосфор. Това може да се обясни с предположението, че броят на активните повърхностни центрове намалява и в резултат на това и адсорбцията на багрилото и скоростта на фотокаталитичната реакция намалява.

Оксидните филми на базата на цирконий са атрактивен, многофункционален материал с широк спектър от приложения като покрития за защита от корозия, твърди оксидни горивни клетки, химически сензори, биомедицински импланти, както и в областта на оптоелектронните устройства. Няколко фактора повлияват физичните и химичните свойства на ZrO_2, включително кристална и аморфна структура, тип и ниво на допант, повърхностна морфология, състав, стехиометрия, както и техниката на отлагане.

С метода на ЕПР в работа Г5 са изследвани филми ZrO_2 дотирани със самарий, с високо повърхностно и оптично качество, които са получени по зол-гел метод с използване на неорганичен циркониев прекурсор. За анализа прекурсорните разтвори са изсушени до прахове при 150°C на въздух. В проба от чист ZrO_2 се регистрира силен изотропен ЕПР сигнал при g = 2.0016, който е много близък до g-фактора на F^+ центъра (електрон, захванат в кислородна ваканция). Zr^{4+} йони, които са в съседство с кислородни ваканции, намиращи се в обема на кристала, могат да уловят електрон и така да се образуват Zr^{3+} дефекти. Вторият сигнал, който се регистрира при $g_\perp$ = 1.974 и $g_{//}$ = 1.956, се приписва на Zr^{3+} йони, разположени на места с аксиална симетрия.

След дотиране на ZrO_2 с 1% Sm^{3+} йони се наблюдава нов сигнал, който се припокрива с линията, съответстваща на F^+ центровете. Този сигнал, вероятно се дължи на O^- центрове разположени на място с ромбична симетрия с g_1 = 2.022, g_2 = 2.015 и g_3 = 2.004. Наличието на Zr^{3+} дефекти в материала също е потвърдено, чрез регистрирането на слабо интензивна линия, която се появява при g = 1.975 и съответства на перпендикулярния компонент на Zr^{3+} дефектите. В допълнение, в тази проба се наблюдава друг кислороден сигнал, псевдо-аксиален O_2^- с g_{iso} = 2.056.

ЕПР спектърът на ZrO_2, дотиран с 2% Sm, показва понижаване на концентрацията на кислородните ваканции (F^+ центрове), от което се предполага, че самарият е координиран към F^+ центровете. В тази проба се регистрират две форми на Zr^{3+} дефекти: Zr^{3+} йони с аксиална симетрия ($g_\perp$ = 1.974 и $g_{//}$ = 1.954) и друг сигнал при g = 1.961, дължащ се на парамагнитен дефект, така нареченият Т-център ($4d^1$ Zr^{3+} йони в тригонална кислородна среда).

В работа Г8 са изследвани тънки, хомогенни филми ZrO_2 получени чрез отлагането им от разтвор на $ZrOCl_2.8H_2O$, модифициран с полиетилен гликол (PEG) (Mw = 400). От ЕПР измерванията на прекурсор с 0.3 мл PEG се установява наличието на Zr^{3+} йони разположени в обема и на повърхността на материала. При ЕПР линията на втория вид частици, които се регистрират в пробата е трудно де се установи точния g-фактор (вероятно стойността е в областта от 2.004 до 2.005), поради припокриване на сигнали. Предположенията са, че тази линия, би могла да се дължи на кислородни радикали или на примеси свързани с въглерод. Като тези онечиствания може би са отговорни за дестабилизацията на моноклинната фаза на ZrO_2.

В друга работа Г10 е проведено физично охарактеризиране с ЕПР спектроскопия на N-дотирани ZrO_2 наноматериали, притежаващи хетерогенна структура, получени по прост механохимичен път. В контролната проба ZrO_2 са регистрирани два ЕПР сигнала. Първият е на Zr^{3+} с $g_\perp$ = 1.976 и $g_{//}$ = 1.958, съответстващи на тетрагоналната симетрия. Вторият, по-слабо интензивен сигнал с g = 2.0037, съответства вероятно на кислородни свободни радикали. В механично активирана проба ZrO_2-MA интензитета на втория сигнал с g = 2.004 се увеличава. Наблюдавано е, че сигналът на Zr^{3+} в моноклинната

фаза се появява при $g_{//}$ = 1.967 и $g_{\perp}$ = 1.973. Предполага се, че моноклинната фаза присъства в по-голямо количество на йонните Zr^{3+} дефекти в сравнение с тетрагоналната фаза. В случая на проба на азот-дотиран ZrO_2 ЕПР спектърът е променен. Регистрира се нов сигнал при по-ниско поле (g_1 = 2.05, g_2 = 2.034, g_3 = 2.0023), който се приписва на супероксидните O_2^- йони, адсорбирани на повърхността върху Zr^{4+} центрове. При контакт с вода повечето Zr^{3+} центрове се трансформират в Zr^{4+}. Според някои автори, водородът се дисоциира върху Zr^{3+} с близка кислородна ваканция, водещо до образуването на Zr-H хидриди и трансформацията на Zr^{3+} до Zr^{4+}.

Обобщените научни приноси по направление „Охарактеризиране на каталитични материали с ЕПР спектроскопия“ са следните:

- С ЕПР спектроскопия е определено окислителното и координационно състояние на парамагнитните йони в каталитичните материали, което е от значение за обясняване на каталитичната им активност. Също така е получена информация за естеството на дефектите (повърхностни дефекти, радикали, свободни и уловени носители на заряд или клъстери) и е установено влиянието на дотиращия агент върху структурата на каталитичния материал, както и върху неговите фотокаталитични свойства.
- Модифицирането на ZnO и TiO_2 със сребърни йони чрез фотофиксация играе положителна роля във фотокаталитичния процес.
- Използването на растителен екстракт от листа на Mentha arvensis при синтезиране на наноразмерни наночастици ZnO води до промени в структурата им открити, чрез ЕПР, които са отговорни за повишената фотокаталитична скорост на обезцветяване на багрилото малахитово зелено.
- В случая на дотиране на TiO_2 с P_2O_5 се индуцират повече дефекти в решетката, които са една от причините за повишаване на фотакаталитична ефективност в сравнение с недотирания материал. Също така е открито, че фотокаталитичната способност на пробите с фосфор-дотиран TiO_2 се увеличава с намаляване на съдържанието на фосфорна добавка. При титаниеви фотокатализатори, съдържащи 1.25 mol% P добавка, показват най-високата степен на разграждане на багрилото RB5 (82%) при УВ облъчване.
- ЕПР изследванията на ZrO_2 потвърждават наличието на кислородни ваканции, заедно с Zr^{3+} йони, като двата кристални дефекта играят значителна роля за проявяването на фотолуминесцентните свойства на материала.
- ЕПР анализа потвърждава структурни модификации и по-висока каталитична активност в азот-дотирания ZrO_2 в сравнение с недотирания.

3. ПУБЛИКАЦИИ

3.1. Списък на научните публикации, участващи в конкурса като еквивалентен брой статии за хабилитационен труд, които не повтарят представените по други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени

„В“- Научни публикации включени в хабилитационната справка

[B1] **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.

Link

Link scimajo

[B2] **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.

Link

Link scimajo

[B3] **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.

Link

Link scimajo

[B4] **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.

Link

Link scimajo

[B5] 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.

Link

Link scimajo

[B6] **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.

Link
Link scimajo

[B7] 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.
Link
Link scimajo

[B8] 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.
Link
Link scimajo

3.2. Списък от публикациите, участващи в конкурса по група от показатели Г, които не повтарят представените по други конкурси за заемане на академични длъжности и придобиване на научни степени

[Г1**]** Kaneva N., Bojinova A., Mladenova R., Kolev H., Stefanov B., Synthesis of Ag-modified TiO2 sol-gel films and its application as photocatalysts for methylene blue degradation. Journal of Chemical Technology and Metallurgy 59(3), 569-574, 2024.
Link
Link scimajo

[Г2**]** 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.
Link
Link scimajo

[Г3] 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.
Link
Link scimajo

[Г4] 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.

Link
Link scimajo

[Г5] 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.
Link
Link scimajo

[Г6] 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.
Link
Link scimajo

[Г7] 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.
Link
Link scimajo

[Г8] 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.
Link

[Г9] 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.
Link
Link scimajo

[Г10] 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.
Link

[Г11]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.

Link

Link scimajo

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

Link

Link scimajo

[Г13]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.

Link scimajo

[Г14]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.

Link

Link scimajo