

ХАБИЛИТАЦИОННА АВТОРСКА СПРАВКА ЗА НАУНИТЕ ПРИНОСИ ОТ ПУБЛИКАЦИИТЕ НА

гл. ас. д-р Катерина Иванова Алексиева

по процедура за заемане на академичната длъжност „доцент“

в професионално направление 4.2. „Химически науки“ и научна специалност „Химична кинетика и катализ“, Тематично направление „ЕПР спектроскопия и качество на живот“

(ДВ бр. 77/ 01.10. 2019)

Общият брой публикации на кандидата е 32, от които 26 са в списания с импакт фактор. Кандидатът участва в конкурса с 27 публикации (от които 1 обзор), като 22 са в списание с импакт фактор (6 от тях са в Q1, 4 в Q2, 7 от тях са в Q3 и 5 в Q4). В 11 от публикациите кандидатът е посочен като първи автор и автор за кореспонденция. Общият брой на забелязаните цитати е 166 (без автоцитати на всички автори). Забелязаните цитати от базата данни на ISI (Scopus и Web of Science) върху публикациите, участващи в конкурса е 87. Индексът по Хирш (H) на кандидата въз основа на всички публикации, включени в базата данни на ISI е 8.

В настоящата Хабилюционна справка са включени трудове с номера 3, 4, 6, 8, 12, 19, 21, които са представени съгласно номерацията им в Списъка на публикациите за участие в конкурса.

Идентифициране на гама-облъчени хранителни продукти и лекарства с метода на ЕПР спектроскопия

Представява една от основните тематики в Лабораторията по ЕПР към ИК. ЕПР спектроскопията е водещ метод за идентифициране на радиационно третирани храни и лекарства, тъй като гама-лъчите индуцират свободни радикали, които се захващат в твърдата матрица и могат да бъдат регистрирани за определен период от време. В най-добрия случай този период надвишава максималния търговски живот на даден продукт. Кандидатът работи основно в това направление.

В средата на миналия век като алтернативен метод за стерилизация и удължаване трайността на хранителни продукти се предлага обработката им с високо-енергетично

лъчение. Традиционните методи за стерилизация на храни са осоляване, пастъоризация, консервиране и добавяне на химични вещества (консерванти). Радиационното третиране има редица предимства като: обработка след крайното опаковане на продукта, където не съществува опасност от повторно замърсяване; запазва се вкусът на продукта; минимален разход на енергия и не замърсява околната среда. Първоначалните изследвания на учените са насочени към ефекта на йонизиращите лъчения, както върху вкусовите качества на храните, така и по отношение здравето на консуматорите. Направените изводи дават основание на смесена комисия от представители на Организацията по Храни и Селско стопанство (FAO), Международната Агенция по Атомна Енергия (IAEA) и Международната Здравна Организация (WHO) да препоръчат облъчването на храни с максимални дози от 10 kGy за подобряване на качеството и времето на съхранение. Въпреки това има някои страни (вкл. и България), които разрешават радиационната обработка само на определени храни. Във връзка с международния търговски обмен, а и с цел защита правата на потребителите и подпомагане правото им на избор, възниква необходимостта от разработване на подходящи аналитични техники за разграничаване на облъчени от необлъчени хранителни продукти. В момента в рамките на Европейския Съюз действат десет стандарта, три от които използват метода на ЕПР спектроскопия. След като задълбочени изследвания потвърдиха, че облъчените храни са здравословни, учените насочиха своите разработки към подобряване на съществуващите стандарти и създаване на нови, което е и цел на изследванията на кандидата.

Първоначалните изследвания на пресни плодове са насочени към детекция на тези части от плодовете, които имат ниско водно съдържание като семки, костилки и люспи. От една страна те представляват твърда матрица, в която индуцираните от йонизиращи лъчения радикали са по-стабилни и от друга улеснява ЕПР измерването, тъй като водата има висока диелектрична константа. Затова нашите изследвания [3] са насочени към прилагането на различни процедури за предварителна пробоподготовка за идентифициране на облъчването в пресни плодове (месеста част), за което се твърдеше, че е невъзможно. С тази цел пробите от пресни плодове са разделени на две партии. Облъчените и необлъчените плодове от първата партида са пресовани, твърдия остатък от месестата част съдържащ целулоза, танин, хемицелулоза и пектин е отделен, престожава в етилов алкохол и накрая са изсушени на стайна температура. Пробите от втората партида

също са пресовани и изсушени в лабораторна сушилня при 40 °С. След облъчване се регистрира т.нар. „целулозоподобен“ ЕПР спектър, който се дължи на генерирането в следствие облъчване на свободни радикали в целулозата. Състои се от една интензивна линия и две слаби сателитни линии, намиращи се на разстояние 3 mT отляво и отдясно на централната линия. Присъствието на „целулозоподобен“ ЕПР спектър след облъчване е залегнало в Стандарт EN 1787 на Европейската комисия по стандартизация като сигурно доказателство за радиационна обработка на проби от растителен произход. Кинетичното поведение на радиационно-индуцираните сигнали е проследено за период от 50 дни след облъчване. При пресните плодове, съхранявани в тяхното естествено състояние след облъчване и изсушени по двете процедури преди всяко едно ЕПР измерване, сателитните линии могат да бъдат регистрирани за около 17 дни. Когато след облъчване, пробите се съхраняват в изсушено състояние, радиационно-индуцираните радикали са по-стабилни във времето. Получените резултати недвусмислено показват, че наличието на сателитни линии в ЕПР спектрите може да се използва за идентифициране на радиационна обработка на пресни плодове, като по този начин се разшири валидността на Европейския протокол EN 1787. Тази работа беше финансирана по проект с Фонд „Научни изследвания“, Договор ТК-Х-1604 и лична стипендия на кандидата от Световната Федерация на учените.

Същите процедури за пробоподготовка бяха приложени на плодови сокове, нектари и концентрирани плодови сиропи [12]. Всички облъчени и необлъчени проби са съхранявани в оригиналната опаковка при 5 °С и са подлагани на пробоподготовка преди всяко ЕПР измерване. Изследвани са закупени от търговската мрежа сокове от различни плодове и различно плодово съдържание: 25%, 40%, 50 и 100%, домашно приготвени, нектари и сиропи. Всички проби преди облъчване показват синглетна линия с g фактор 2.0025 с изключение на сиропите, при които не се регистрира ЕПР спектър. След радиационна обработка при сокове с плодово съдържание 25%, 40 и 50% се регистрира сложен спектър, който се състои от „целулозоподобен“ ЕПР спектър и спектър от добавените консерванти, които са описани в таблица. Интересен резултат е, че при сокове с плодово съдържание 100% и домашно приготвени фрешове се регистрира единствено „целулозоподобен“ ЕПР спектър, тъй като няма добавена захар и консерванти. По този начин плодовите сокове могат да бъдат идентифицирани като облъчени, а също така и разграничени по плодово съдържание. В концентрираните сиропи има добавени различни

захариди, поради което се регистрира типичен „захароподобен“ ЕПР спектър. Той се дължи на генерирани свободни радикали в захариди и има различна форма, в зависимост от това кой захарид преобладава. Регистрирането на „захароподобен“ ЕПР спектър е залегнало в Стандарт EN 13708 на Европейската общност като сигурно доказателство за облъчени сушени плодове. Нашите изследвания показват, че Стандартите EN 1787 и EN 13708 може да бъдат разширени, като бъдат включени и плодови сокове и сиропи. Тази публикация беше финансирана от Европейския социален фонд, в рамките на Оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”, Договор BG051PO001-3.3.06-0050.

С цел идентифициране на радиационната обработка на ЕПР анализ са подложени пресни, дехидратирани на въздух и лиофилизирани домати [4]. В дехидратирани на въздух и лиофилизирани домати върху „целулозоподобният“ ЕПР спектър допълнително се наслагва и частично разрешен въглехидратен спектър. Кинетиката на затихване на радиационно-индуцираните ЕПР сигнали посочва, че интензитетът на ЕПР спектрите на дехидратирани на въздух и лиофилизирани домати намалява до около 50 % след 50 дни, докато този на пресни облъчени домати, съхранявани при 4⁰С изчезва напълно за 15 дни. Тази работа беше финансирана по проект с Фонд „Научни изследвания“, Договор ТК-Х-1604 и лична стипендия на кандидата от Световната Федерация на учените.

Целта на следващо проучване [19] е да се докаже радиационна обработка в дехидратирани на въздух фурми, сини сливи и смокини, както и да се препоръча от коя част на плода би могло да се вземе проба за анализ. Регистрирането на „захароподобни“ ЕПР спектри във фурма, независимо от това кой от захаридите има най-голям принос в ЕПР спектъра или коя част от плода е подложена на анализ, е сигурно доказателство за радиационна обработка. “Целулозоподобният” ЕПР спектър е специфичен за облъчени костилки на сини сливи и доказва радиационно третиране. Затова за доказване на предходно облъчване в дехидратирани на въздух сини сливи, се препоръчва взимане на проба за анализ от костилката. При идентифициране на облъчването в дехидратирани на въздух смокини се препоръчва взимане на проба от месестата част, защото се регистрира “захароподобен” ЕПР спектър. Протокол EN 13708 е приложим за облъчени сушени фурми и смокини, а Протокол EN 1787 за сушени сини сливи.

Резултатите получени през последните години за идентифициране на хранителни продукти от растителен произход, както и изследванията в литературата по тази тема бяха

обобщени в обзор в списание с Q1, където кандидатът е първи автор и е посочен като автор за кореспонденция [21].

Гама-лъчите освен при хранителни продукти се използват и за стерилизирането на различни лекарства и медицински изделия. Високоенергетичното лъчение е фокусирано върху лекарства, които не могат да бъдат стерилизирани по конвенционални методи поради тяхната термо-чувствителност. Дозата за стерилизация на фармацевтични продукти зависи от първоначалното микробиологично замърсяване и чувствителността на микроорганизмите, като максималната е 25 kGy. Облъчват се както отделните съставки, така и крайния търговски продукт.

С ЕПР спектроскопия са изследвани най-употребяваните помощни вещества за лекарства във фармацевтичната промишленост [8]. Някои лекарства съдържат приблизително 100% активни субстанции. Повечето от другите лекарства са смес от активна субстанция, която варира от 2% до 10% от теглото на таблетката и останалите 98–90% са помощни вещества. Съвместимостта на помощните вещества и активните субстанции е важно, тъй като взаимодействията им могат да стабилизират или дестабилизират продукта, така че изборът на подходящи помощни вещества за състава е от първостепенно значение. За лактоза, микрокристална целулоза (авицел) и нишесте след облъчване ЕПР спектрите са типични за въглеhidрати. Силициевият диоксид (аерозил) показва слаб симетричен сигнал, при талк се наблюдава секстетен спектър, който се дължи на примеси от Mn^{2+} йони и е еднакъв преди и след радиационна обработка. Магнезиевият стеарат е ЕПР неактивен. Във всички тях (с изключение на лактоза) могат да бъдат открити индуцираните от гама-лъчите свободни радикали до 100 дни след радиационната обработка, така че търговският живот на лекарствата надвишава съществуването на краткотрайните свободни радикали. Това не важи за лактозата, която може да се използва за идентифициране на радиационна обработка, тъй като сигналът е стабилен с времето.

Връзка между храните от растителен произход и лекарствата е направена с ЕПР анализ на билкови таблетки [6]. Помощните вещества оказват голямо влияние върху получените ЕПР спектри и те не са характерни за самата билка. Спектрите са смес от свободни радикали, едновременно генерирани от гама-лъчите в помощните вещества и в билката, затова е трудно да се разграничат и да се определи тяхната природа. Сигналите в

таблетките най-общо може да се разделят на две групи – в едните свободните радикали се дължат на захариди, използвани като помощни вещества, а другите – смес от свободни радикали в билката и инулин, използван като помощно вещество. Свободните радикали от различни захариди са стабилни повече от 90 дни след облъчване, докато другата група може да се идентифицира за по-кратък период. Тази публикация беше подкрепена по проект с Фонд „Научни изследвания“, Договор ТК-Х-1604.

Като заключение на Хабилитационната справка, разглеждаща постигнатите резултати по направление „Идентифициране на гама-облъчени хранителни продукти и лекарства с метода на ЕПР спектроскопия“ могат да се направят следните изводи:

- Представени са нови разработки, които разширяват обхвата на приложимост на Европейските стандарти - EN 1787 и EN 13708 за облъчени храни;
- За първи път ЕПР анализът при храните е разширен от “сухи” към изследване на “пресни” проби;
- За първи път са изследвани някои видове храни с цел идентифициране на радиационна обработка;
- За първи път са изследвани някои видове лекарства и използвани за тяхното таблетирание помощни вещества с цел идентифициране на облъчване.