

## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. дхн Соня Дамянова Иванова  
Институт по катализ, Българска академия на науките

по конкурса за доцент в професионално направление 4.2 Химически науки, научна специалност 01.05.16 “Химична кинетика и катализ” за нуждите на лаборатория “Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали”, по тематично направление “ЕПР спектроскопия и качество на живот”, обявен в ДВ бр.77/01.10.2019 г.

В конкурса за доцент участва само един кандидат - гл. асистент д-р Катерина Иванова Алексиева, която работи в лаборатория “Дизайн и охарактеризиране на каталитични материали”, Институт по катализ (ИК), БАН.

### Кратки биографични данни

Главен асистент д-р Катерина Иванова Алексиева през 2001 г. е придобила квалификация магистър в Софийски университет “Св. Климент Охридски”-Химически факултет. През 2002 г. тя постъпва на работа в Институт по катализ като химик. През 2009 г. защитава дисертационен труд на тема “Възможности на ЕПР спектроскопията за идентифициране на облъчени с високоенергитично лъчение храни от растителен произход” и придобива образователна и научна степен “доктор”. От 2011 г. д-р Катерина Алексиева заема длъжността главен асистент. Кандидатката е член на ЕПР и Българското каталитично дружество, притежава добри организационни умения при организиране на международни конференции по ЕПР, както и сертификати за участие в различни лекционни курсове.

### Описание на представените материали

Гл. ас. д-р Катерина Алексиева е представила всички необходими документи за участие в обявения конкурс: заявление, копие от обявата в ДВ от 01.10.2019 г., диплома за образователна и научна степен “доктор”, удостоверение за трудов стаж по специалността и за академична длъжност “главен асистент”, справка за изпълнение на критериите по чл. 4. Представени са списъци и отпечатьци на научните трудове, както за целия научен период (2002-2019 г.), така и за конкурсния период (2007-2019 г.), авторска справка за приносния характер на трудовете: хабилитационен и извън хабилитационен, списък на всички цитати, списък на цитирания на трудовете, представени за участие в конкурса, списъци за участия в национални и международни научни форуми, проекти и експертна дейност, сертификати и научно-популярни публикации.

- Научни публикации. За целия научен период са представени 32 публикации, от които 26 са в списания с импакт фактор. В конкурса кандидатката участва с 27 публикации, включващи един обзор, от които 22 научни труда са в списания с импакт фактор: **6 труда с Q1** (No: 3, 4, 6, 12, 14, 21); **4 труда с Q2** (No: 7, 17, 23, 24); **7 труда с Q3** (No: 8, 9, 15, 18, 19, 22, 25) и **5 труда с Q4** (No: 13, 16, 20, 26, 27). Гл. ас. К. Алексиева е първи съавтор и е посочена като автор за кореспонденция в 11 от публикациите. Общият брой на забелязани цитати върху работите до момента на подаване на документите е 166, а този върху публикациите, участващи в конкурса е 87. Индексът по Хирш на кандидатката е 8.

Съгласно представената справка за изпълнение на минималните национални и допълнителни изисквания на ИК за заемане на академичната длъжност “доцент” гл. ас. д-р Катерина Алексиева е изпълнила всички изисквания, дори те са значително завишени.

- Научноизследователски проекти. За периода 2009-2019 г. гл. ас. д-р К. Алексиева участва в работни колективи на 10 проекта като на 3 от тях тя е ръководител. Проектите са с Фонд “Научни изследвания” (4 броя), със Световната федерация на учените, по оперативна програма “Развитие на човешките ресурси”: “Създаване на висококвалифицирани специалисти по съвременни материали за опазване на околната среда: от дизайн до иновации”, по линията на ЕБР с Институт по катализ, СО на РАН, Новосибирск и Институт по химическа физика, РАН, Москва, Русия. Участието на кандидатката в тези проекти е доказателство за това, че тя е желан партньор, имайки предвид нейните експертни качества в областта на ЕПР спектроскопия.

- Участие в национални и международни научни форуми. За конкурсния период са регистрирани 25 от общо 29 участия в научни форуми където кандидатката е представила постерни и устни доклади, което е знак за умението на гл. ас. д-р К. Алексиева да контактува и дискутира резултатите си с научната общност.

#### **Основни научни и научно-приложни приноси на кандидата**

**I.** Съгласно представените научни труда, отчитащи *хабилитационния период* (тр. **3, 4, 6, 8, 12, 19, 21**) на гл. ас. д-р К. Алексиева може да се заключи, че основните научни приноси са по направление “*Идентифициране на гама-облъчени хранителни продукти и лекарства с метода на ЕПР спектроскопия*”, което се явява и една от основните теми в лабораторията по ЕПР в ИК. Както е известно, радиационното третиране води до запазване вкуса на продукта, до минимален разход на енергия и не замърсява околната среда, в резултат на което възниква необходимостта от разработване на подходящи аналитични техники за разграничаване на облъчени от не облъчени хранителни продукти и лекарства.

Целта на изследванията на кандидата са насочени към подобряване на съществуващи стандарти в Европейския съюз (общо 10 на брой, три от които използват ЕПР спектроскопия) и у нас, както и създаването на нови, използвайки ЕПР спектроскопия като водещ метод за идентифициране на радиационно третирани храни и лекарства посредством наличието на свободни радикали, индуцирани от гама лъчите. Поради подробно представената научна справка относно научните изследвания и приноси на д-р Алексиева, бих желала да представя накратко някои от тях по това направление.

- Представени са нови разработки, които разширяват обхвата на приложимостта на Европейските стандарти - EN 1787 и EN 13708 за облъчени храни. Приложени са различни процедури на обработка на проби (т.н. пробоподготовка) от пресни плодове (месеста част) преди и след облъчване (тр. **3**). С цел да се отдели водата са използвани два вида на сушене на пресни плодове (промиване на пробата с етилов алкохол, последвано от сушене при стайна температура и сушене на пробата в пещ до 40 °С). За всички образци след облъчване е регистриран т.н. “целулозоподобен” ЕПР спектър, който се дължи на генерирането на свободни радикали в целулозата. Този “целулозоподобен” спектър е залегнал в Стандарт EN 1787 на Европейската комисия по стандартизация. Проследено е и кинетичното поведение на радиационно индуцираните сигнали за период от 50 дни след облъчване. Установено е, че при пресните плодове, съхранявани в тяхното естествено състояние след облъчване и изсушени по двете

процедури преди ЕПР измерване, сателитните линии могат да бъдат регистрирани за не повече от 17 дни.

- Изследвано е радиационното облъчване на закупени от търговската мрежа сокове от различни плодове, нектари и сиропи и на домашно приготвени сокове, за които са приложени цитираните по-горе процедури за пробоподготовка. Разработен е метод за определяне на плодовото съдържание в плодови сокове (тр. 12). Регистрирани са “целулозоподобен” ЕПР спектър и спектър от добавени консерванти при сокове с плодовото съдържание 25%, 40% и 50%. При сокове с плодовото съдържание от 100 % е регистриран само “целулозоподобен” спектър, което е следствие от не добавени захар и консерванти. В концентрирани сиропи е регистриран типичен “захароподобен” ЕПР спектър, отдаден на генерирани свободни радикали в захариди, който е залегнал в Стандарт EN 13708 на Европейската комисия.

- Установено е от коя част на плода трябва да се взимат проби за анализ при идентифициране на облъчването на дехидратирани на въздух фурми, сини сливи и смокини е (тр. 19). “Захароподобни” ЕПР спектри са регистрирани в дехидратирани на въздух фурми, което е доказателство за радиационна обработка, независимо от коя част на плода е взет анализа. При облъчени сини сливи и смокини се наблюдават съответно “целулозоподобен” и “захароподобен” ЕПР спектри, като е препоръчано да се взема проба от костилките на сливите, а от смокините – от месестата част на плода. Съгласно протоколите на Европейския съюз, Протокол EN 13708 е приложим за облъчени сушени фурми и смокини, а Протокол 1787 - за сушени сини сливи.

- С помощта на ЕПР спектроскопия са изследвани най-употребяваните помощни вещества за лекарства във фармацевтичната промишленост (тр. 8), тъй като съвместимостта на помощните вещества (90-98% от теглото на таблетката) и активните субстанции (2-10%) е от важно значение за стабилизиране на продукта. Така например след облъчване на лактоза, микрокристална целулоза и нишесте са регистрирани ЕПР спектри, типични за въглехидрати. Докато при силициев диоксид (аерозил) е забелязан слаб симетричен сигнал, то при талка се наблюдава секстетен спектър, дължащ се на примеси от  $Mn^{2+}$  йони, който е един и същ преди и след радиационна обработка. С изключение на лактозата, са открити свободни радикали с живот до 100 дни след радиационна обработка, докато при лактозата сигналът е стабилен с времето.

- Установена е връзка между храните от растителен произход и лекарствата посредством ЕПР анализ на билкови таблетки (тр. 6). Забелязани са две групи сигнали в таблетките: свободни радикали, дължащи се на захариди, използвани като помощни вещества, и смес от свободни радикали в билката и инулин, използван като помощно вещество. Важно е да се отбележи, че свободните радикали от различните захариди след облъчване са стабилни в течение на повече от 90 дни.

**II.** Съгласно представените трудове от гл. ас. д-р К. Алексиева извън списъка на хабилитационния труд се забелязва, че научните и научно-приложни приноси са в три основни направления:

**1.** *“Идентифициране на гама-облъчени хранителни продукти и лекарства с метода на ЕПР спектроскопия”*

Гл. ас. д-р К. Алексиева работи в това направление, което е продължение на приносния характер на трудовете от Хабилитационната справка. Обект на изследване

са лиофилизирани продукти, получени след сублимационно сушене, който се явява метод за качествено консервиране на бързо развалящи се продукти, които запазват своите хранителни свойства. Обаче, е възможно някои микроскопични гъби и дрожди или спори на бактерии да проявят по-висока резистентност на термично и технологично третиране и да преживеят след лиофилизация. Вследствие на това интерес представлява възможността за комбиниране на тази технология с гама стерилизация. Поради подробната справка за приносния характер на трудовете (общ брой **12** труда), по долу накратко ще представя основните научно-приложни приноси на кандидатката.

- Изследвани са лиофилизирани горски плодове (тр. **9**) с помощта на ЕПР, при което се регистрира единствено синглетна линия, чийто интензитет нараства след облъчване. Обаче при лиофилизирана боровинка в допълнение на централната синглетна линия се наблюдават шест линии, дължащи се на присъствието на  $Mn^{2+}$  йони. Установено е, че интензитетът на синглетния сигнал нараства с дозата на облъчване, докато интензитетът на мангановите линии остава постоянен. Тъй като мангановият спектър е радиационно нечувствителен при лиофилизирана боровинка той е използван като вътрешен стандарт за доказване на радиационна обработка, т.е. съотношението между интензитета на линиите  $Mn^{2+}$ /синглет е взет като стандарт за доказване на радиационната обработка. Важно е да се отбележи, че този подход не е заложен в протоколите на Европейската комисия по стандартизация, а е разработен основно от кандидата.

- Установено е, че промиването с алкохол е най-добрият метод за приготвяне на пробите от годжи бери (тр. **24**) за доказване на облъчването, което е възможно в рамките на 50 дни (тр. **24**). ЕПР анализът на плодовете на годжи бери показва, че увеличаването на дозата на облъчване до 10 kGy води до подобряване на антирадикаловата (антиоксидантна) активност на пробите.

- Изследвано е влиянието на различни дози гама-облъчване (10 и 25 kGy) върху липидния профил и окислителна стабилност при лешници и фъстъци (тр. **26,27**), изразено чрез разликата между ЕПР спектрите на облъчените проби при двете дози. Установено е, че при лешниците не се забелязва значителна разлика в ЕПР спектрите, както и в кинетичното поведение на централната и сателитните линии при двете дози облъчване. Показано е, че радиационната обработка не оказва влияние върху съдържанието на мазнини, мастни киселини и окислителна способност на масла от облъчени лешници. При фъстъците получените резултати са сходни с тези на лешниците.

- Сравнени са предимствата и недостатъците на ЕПР спектроскопията за идентифициране на гама-облъчени храни с методите на Директна Епифлуоресцентна филтър техника (ДЕФТ) (тр. **1, 2**) и Електрофореза на ДНК (тр. **9**). Тъй като стандартите на Европейската общност EN 13783 и EN13784 за тези два метода са скрийнинг, т.е. резултатите трябва да се потвърдят и от други методи, в т.ч. ЕПР спектроскопия. ЕПР спектроскопия е приложена за изследване на облъчено месо, съдържащо кости. ЕПР методът регистрира асиметричен сигнал с два g фактора, отдаден на генерирани от радиацията на свободни радикали от вида  $CO_3$ ,  $CO_3^{3-}$  или  $CO_2$  в калциев хидроксиапатит, което съгласно стандарт EN1786 е доказателство за радиационна обработка. ДЕФТ и Електрофореза на ДНК са методи с много ниска чувствителност.

- С помощта на ЕПР спектроскопия са изследвани облъчени хомеопатични лекарства на растителна и животинска основа, показващи типичен спектър на захароза, използвана като помощно вещество (тр. **16**). При облъчени галантимин и цитизин е регистриран типичен спектър на лактоза, използвана като помощно вещество (тр. **18**). При бабини зъби е забелязан един и същ ЕПР спектър преди и след радиационна обработка, т.е. една широка синглетна линия, дължаща се на присъствието на кълъстери от железен оксид, използван като оцветител на филмовото покритие на таблетката.

## **2. “ЕПР изследване на отпадъчни лигноцелулозни материали като биосорбенти на метали за пречистване на води” (трудове **10, 15, 17, 22** и **25**).**

С цел оползотворяването на отпадъчен хидролизиран лигнин, получен при получаване на биоетанол от растителни суровини, той може да бъде използван като биоадсорбент на метални йони и органични съединения, замърсяващи отпадни и природни води. Въз основа на наличието на различни функционални групи на повърхността на лигнин и възможността за протичане на обменни реакции с повърхностните групи, с помощта на ЕПР метода гл. ас. д-р К. Алексиева е успяла успешно да изследва адсорбцията на различни метални йони, замърсяващи води:

- Изследвана е адсорбцията на  $\text{Cu}^{2+}$  йони с проби на хидролизиран лигнин и алкално третиран хидролизиран лигнин, получени от пшенична слама и царевични стъбла (тр. **10**). Установено е, че ЕПР спектрите са с параметри, характеризиращи комплекси на  $\text{Cu}^{2+}$ , като в допълнение е регистрирана и синглетна линия, дължаща се на свободни радикали. Заключено е, че  $\text{Cu}^{2+}$  йони на повърхността на лигнина са разположени на значително разстояние помежду си.

- Изследвана е адсорбцията на  $\text{Mn}^{2+}$  йони в хидролизирани лигноцелулозни материали и алкално третиран хидролизиран лигнин (тр. **15**). Регистрираният ЕПР спектър, състоящ се от шест свръх фини линии, характерен за  $\text{Mn}^{2+}$  йони, отново потвърждава че между тях няма взаимодействие на повърхността на посочените по-горе материали.

- Изследвани са адсорбционните свойства на сребърни йони ( $\text{Ag}^+$ ) върху лигноцелулозни материали, получени от върба, слама и царевични стъбла (тр. **17**), както и от бяла топола и бяла акация (тр. **22**). С помощта на ЕПР и рентгенова фотоелектронна спектроскопия е установен комплексния характер на адсорбция на  $\text{Ag}^+$  йони върху хидролизирани лигноцелулозни материали, която преминава през няколко етапа до образуването на метални сребърни кълъстери. Тези изводи са потвърдени и от високите антибактериални свойства на лигноцелулозни материали, дотирани със сребро (тр. **25**).

## **3. “ЕПР определяне на окислителното състояние на парамагнитни йони в каталитични материали”**

С помощта на ЕПР са определени окислителното и координационно състояние на парамагнитни йони в каталитични материали, което е от значение за определяне на връзката между електронната структура на катализаторите и тяхното поведение в редица каталитични процеси. Определени са окислителното състояние на паладий и кобалт в  $\text{PdCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатори за пълно окисление на метан (тр. **14**), на двуфазни  $\text{CuO-NiO}$  образци за  $\text{CO}$  окисление, както и на лантанов и цериев оксид за разлагане на азотен оксид. Чрез изчисляване на ЕПР параметрите: ширина на ЕПР линията,  $g$  фактор

и резонансно отместване, са определени активните форми на катализаторите за разлагане на различни молекули, които се явяват замърсители на околната среда.

- Изследвайки зависимостта на ЕПР параметрите за монометални и биметални PdCo катализатори от температурата, е установено, че активната форма на промотирания Co катализатор с Pd са PdO кълстери, които са източници на кислород при пълно окисление на метан.

- С помощта на ЕПР е регистрирана широка синглетна линия с еднаква ширина на линията за смесени CuO-NiO катализатори, синтезирани чрез съутаяване на ратвори на техните соли, последвано от механично третиране и третиране при различни температури (тр. 20), което от своя страна доказва образуването на твърди разтвори от фазите на CuO и NiO, потвърдено и от рентгенофазов анализ.

- С помощта на ЕПР са охарактеризирани нанесени върху алумениев оксид CeO<sub>2</sub> или La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преди и след каталитичната реакция за разлагане на NO в присъствие или отсъствие на редуциращ агент CO (тр. 23). Сравнявайки ЕПР сигналите на лантан-съдържащ катализатори преди и след реакция, е установено че интензитетът на ЕПР синглета на отработен катализатор е с-по-висок интензитет, което е отдадено на наличието на по-висока концентрация на La<sup>2+</sup> йони в кубична или тригонална симетрия. В случая на цериев оксид-съдържащ катализатор в ЕПР спектъра е забелязано наличието на Ce<sup>3+</sup> йони в тригонално обкръжение в присъствието на следи от Mn<sup>2+</sup> йони, които осигуряват образуването на кислородни ваканции, O<sup>2-</sup>.

## **Заклучение**

Научните приноси на гл. ас. д-р Катерина Иванова Алексиева имат основно научно приложен характер, свързани най-вече с разработването на подходящи методики за изследване на радиационно облъчени храни и лекарства с помощта на ЕПР спектроскопия. Тя има изключителен принос за развитието на ЕПР спектроскопията в научната лаборатория по ЕПР в Институт по катализ при БАН. Тя участва активно и в приложението на ЕПР за идентифициране на окислителното и координационно състояние на редица метални компоненти в катализатори, използвани в каталитични реакции за опазване на околната среда. Кандидатката успешно е приложила ЕПР спектроскопията и при определяне адсорбцията на различни метални йони в замърсени води, използвайки отпадъчни лигноцелулозни материали като биосорбенти.

Работите на д-р Катерина Алексиева са пионерски не само в България, но и на световно ниво, тъй като нейните научни разработки не само разширяват обхвата на приложимост на Европейските стандарти - EN1787 и EN13708 за облъчени храни, но ги и надграждат. Разработени са нови подходи за регистриране на храни, подложени на радиационна обработка, които не са заложили в протоколите на Европейската комисия по стандартизация. За първи път ЕПР анализът при храните е разширен от изследване на сухи проби към изследване на пресни проби. За първи път са изследвани някои видове храни и лекарства с цел идентифициране на радиационната им обработка.

Познавам гл. ас. д-р Катерина Алексиева от нейното постъпване на работа в Институт по катализ, характеризираща се със своята скромност, трудолюбие и задълбоченост в изследователската работа, което е предпоставка за нейните високи научни постижения. Тя показва изключително умение да работи в колектив със собствен принос и идеи. По своя обем и качество всички наукометрични показатели на

гл. ас. д-р Алексиева не само отговарят, но и надхвърлят значително препоръчителните изисквания за заемане на академичната длъжност „доцент” съгласно Правилника на ИК-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

На основание на горе изложеното препоръчвам с удоволствие на уважаемите членове на Научното жури при ИК-БАН и на почитаемия Научен съвет на ИК-БАН да присъди на **главен асистент д-р Катерина Иванова Алексиева** академичната длъжност **“ДОЦЕНТ”** по научната специалност **“Химична кинетика и катализ”**, по тематично направление **“ЕПР спектроскопия и качество на живот”** за нуждите на ИК – БАН.

27.01.2020 г.  
гр. София

Рецензент:  
(проф. дхн Соня Дамянова)