

АВТОРСКА СПРАВКА

**за научните и научно-приложни приноси на трудовете
на гл. ас. д-р Ления-Незае де Брито Гонсалвеш-Мусакова
катедра “Химия”, при ФПН, Университет “Проф. д-р Асен Златаров”–Бургас**

представени за участие в конкурс за заемане на академична длъжност „Доцент“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Аналитична химия (Инструментални методи за анализ)“ в Университет “Проф. д-р Асен Златаров”–Бургас, обнародван в “Държавен вестник”, бр. 105 от 11.12.2020 г.

Научната продукция, с която участвам в конкурса, макар и имаща мултидисциплинарен характер, може обективно да се класифицира в област на висшето образование 4. Природни науки, математика и информатика, професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Аналитична химия (Инструментални методи за анализ)“. Научните трудове се фокусират главно върху детайлно охарактеризиране на геоложки образци и продукти от пиролиза на отпадъци, в т.ч. изкопаеми горива, хуминови киселини, въглини, активни въглини и др. За целта е провеждан задълбочен химичен и физикохимичен анализ, охарактеризиране на пиролитични продукти, в т.ч. качествен и количествен анализ на пиролитични масла и физикохимично охарактеризиране на въглини (вкл. активни въглини), търсене на възможности за оползотворяване на пиролитичните продукти, анализ на органични замърсители във въздух и др. В научноизследователската си практика използвам широк набор от аналитични подходи, експериментални стратегии и инструментални техники, като доразвивам голяма част от тях. Съществени постижения имам в областта на аналитичната химия и инструменталните методи с доразвиването и интерпретацията на резултати при хибридният метод Температурно Програмирана Редукция при Атмосферно Налягане (AP-TPR) и Температурно Програмирано Окисление при Атмосферно Налягане (AP-TPO), свързани със съвременни детекционни техники. Като по-съществени бих изброила следните: усъвършенствания в експерименталната постановка на изследванията; подобрения по отношение на AP-TPR техниката, в т.ч. AP-TPR „офлайн“ свързан със система за термична десорбция – газова хроматография/маспектрометрия (AP-TPR-TD-GC/MS), позволяващи да се приложи по надежден аналитичен инструмент за изучаване на органичните серни функционалности във въглища; разработване на нов аналитичен метод за количествено определяне на елементна сяра във въглища, основаващ се на изчерпателна екстракция с CHCl_3 и последващ HPLC (високоэффективна течна хроматография) анализ на колона с обрънатата фаза C_{18} , даващ възможност да се постигне по-точен баланс на различните форми на сярата във въглища. В следствие AP-TPR техниката бе успешно приложена и за охарактеризиране на органичното вещество (ОВ) във въглища/въглищни продукти при тяхното геохимично изучаване. Други съществени научни приноси са свързани с оползотворяване на отпадни продукти, чрез т.н. „бавен“ пиролиз последван от активация, химично и физикохимично охарактеризиране на получените продукти и

техните адсорбционни способности по отношение на неорганични замърсители във водни разтвори. Не на последно място бих споменала и приносите свързани с анализ качеството на атмосферен въздух по отношение на полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ) във фини прахови частици (ФПЧ).

Към момента имам 43 публикации, от които 21 са публикувани в издания с импакт фактор (Web of Science) и импакт ранг (Scopus), 4 в сборници от научни конференции, представени в Conference Proceedings в Thomson Reuters и/или Scopus и 23 в международни или български реферирани и рецензирани издания. В 49% от публикациите съм първи автор, а в 21% втори. Броят на забелязаните цитати на научните публикации по данни от Scopus е 166, разпределени във възходящ ред през годините. Шест от публикациите са с τ_1 -индекс.

Настоящата детайлна авторска справка е само върху декларираните научни публикации за участие в конкурса за академична длъжност „Доцент“, 18 на брой (4 публикации декларирани в показател В4 и 14 публикации декларирани в показател Г7), 16 от които публикувани в издания с импакт фактор (Web of Science) и импакт ранг (Scopus), 1 публикувана в международно реферирано и рецензирано издание (Web of Science) и 1 публикувана в сборници от научни конференции, представени в Conference Proceedings в Thomson Reuters и/или Scopus, както следва:

П-тел	Научно списание (бр. публикации)	Година	Индексиране
В4	<i>Fuel</i> (2 бр.)	2016	SJR=1.736, IF=4.601, Q1
		2014	SJR=1.634, IF=3.520, Q1
	<i>Fuel Processing Technology</i> (2 бр.)	2016	SJR=1.397, IF=3.752, Q1
		2011	SJR=1.544, IF=2.945, Q1
Г7	<i>Journal of Molecular Liquids</i> (1 бр.)	2020	SJR(2019)=0.88, IF=5.065, Q1
	<i>Journal of material cycles and waste management</i> (1 бр.)	2020	SJR(2019)=0.60, IF=1.974, Q2
	<i>Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering</i> (1 бр.)	2020	SJR(2019)=0.40, Q2
	<i>Bulgarian Chemical Communications</i> (3 бр. за 2017, 1 бр. за 2014)	2017	SJR=0.156, IF=0.242, Q4
		2014	SJR=0.168, IF=0.201, Q4
	<i>Journal of Chemical Technology and Biotechnology</i> (1 бр.)	2016	SJR=0.854, IF=3.135, Q1
		<i>Journal of Chemical Technology and Metallurgy</i> (1 бр.)	2016
	<i>Oxidation Communications</i> (1 бр.)	2011	SJR=0.158, IF=0.123, Q3
	<i>Thermochimica Acta</i> (1 бр.)	2010	SJR=0.570, IF=1.908, Q2
	<i>Journal of Fuel Chemistry and Technology</i> (1 бр.)	2006	SJR=0.234, Q2
	<i>International Multidisciplinary Scientific GeoConference, SGEM – 1 бр.</i>	2020	SJR(2019)=0.23
<i>Adv. Environ. Res. – (1бр.)</i>	2017		

Определям изследванията си като интердисциплинарни, тъй като прилагам химични и инструментални методи за решаване на проблеми от различно естество, имащи фундаментален и екологичен привкус. Приносите ми имат научен и научно-приложен характер и могат да бъдат групирани в следните тематични направления:

№	Тематично направление	Публикации
1.	Изследване формите на органичната сяра и състава на органичното вещество на изкопаеми твърди горива и други геоложки обекти. Биодесулфуризация.	[7], [10], [11], [13], [14], [15], [16], [17], [18]
2.	Оползотворяване чрез пиролиза и активация на промишлени и битови отпадъци с цел получаване на „продукти с добавена стойност“. Охарактеризиране и приложение на въглини.	[2], [3], [5], [6], [8], [9], [12]
3.	Анализ качеството на атмосферен въздух. Атмосферни замърсители – фини прахови частици, полициклични ароматни въглеводороди.	[1], [4]

КРАТКА АНОТАЦИЯ И ПРИНОСИ НА ПУБЛИКАЦИИТЕ

*Тематично направление 1: Изследване формите на органичната сяра и състава на органичното вещество на изкопаеми твърди горива и други геоложки обекти.
Биодесулфуризация.*

Известно е, че високото съдържание на сяра във въглищата е предпоставка за редица проблеми. От тях изключително сериозни са екологичните проблеми, които възникват при изгарянето на въглища в котелни инсталации, където значителна част от сярата, в т.ч. пиритна, сулфатна и органична, формира SO₂ емисии, докато при сухата им дестилация и хидрогениране тя се отделя под формата на H₂S, CS₂, COS и сяросъдържащи летливи органични съединения. В тази връзка охарактеризирането на серните форми и функционалности е от изключително значение с оглед целесъобразното използване на въглищата за енергийни цели. С оглед спазването на строгите екологични изисквания и ограничаване на негативните ефекти на сярата, е препоръчително въглищата да се подлагат на десулфуризация преди изгаряне. Съществуват няколко подхода за обезсерване на въглища, но през последното десетилетие се забелязва повишен интерес към биодесулфуризацията, като метод с потенциал за отстраняване на т.н. „устойчива“ органичната сяра във въглища при умерени експериментални условия, липса на вредни реакционни продукти, незначителна промяна в калоричността на десулфуризираните въглища и не на последно място, ниски капитални вложения.

Прегледът на научната литература, касаеща биодесулфуризация на въглища показва, че изследванията в тази област са оскъдни. Освен това, повечето от тях са ограничени само до оптимизиране на условията за биообработка, с цел увеличаване на ефекта на биодесулфуризация и до количествена оценка на ефекта на обработката. Липсват проучвания на механизмите на трансформация на органичната сяра по време на биодесулфуризация на въглища. Няма изчерпателни данни за влиянието на различните характеристики на въглищната макромолекула върху биодесулфуризацията. Трудностите произтичат от ограниченията на съществуващите аналитични техники използвани за охарактеризиране на органичното вещество (ОВ) на въглищата и особено за изследване на органичните серни форми на въглища. Въпреки това, чрез надграждане на наличните аналитични инструменти за охарактеризиране на въглищата и чрез разработване на аналитични методи за определяне на серни форми, може да се постигне значителен напредък в тази област. Счита се, че задълбочените познания за трансформацията на органична сяра във въглищата, както и точната оценка влиянието на въглищната матрица върху биодесулфуризацията са предпоставка за успешна сяроочистка. Тези знания ще позволят да се уточни: кои въглища са подходящи за биообработка; какъв вид микроорганизъм да се приложи при десулфуризацията на определен тип/ранг въглища; кои серни форми и серни функционалности са предпочитани от различните видове сяра-метаболизиращи микроорганизми; необходима ли е предварителна обработка за превръщане на въглищата и техните серни форми и функционалности в състояние, подходящо за микробиална обработка; влиянието на биодесулфуризацията върху горивните характеристики на въглищата и др.

В това тематично направление декларирам 9 научни публикации, като една от тях (*Публикация [18]*) се фокусира изцяло върху анализа на сярата в брикети за бита, три от тях (*Публикации [14], [15] и [16]*) изследват биодесулфуризация на въглища и промените, които настъпват със серните функционалности и ОВ на въглищата, една (*Публикация [17]*) изучава влиянието на биодесулфуризацията върху горивните характеристики на въглищата и четири изучават ОВ във въглища и други геоложки обекти (*Публикации [7], [10], [11], [13]*).

В *Публикация [18]* научноизследователският ми интерес е насочен към оценка на органичните серни замърсители, емитирани при изгаряне на различни брикети от търговската мрежа (произведени от биомаса или различен ранг въглища) предназначени за домашна употреба. За целта е използвана AP-TPR техника, „онлайн“ свързана с масспектрометър (AP-TPR-MS) и „офлайн“ с TD-GC/MS (AP-TPR-TD-GC/MS). Установени са следните особености по отношение на органичните серни функционалности: при био-брикетите са регистрирани само диалкил сулфиди и алифатни тиоли и то в ниско съдържание; брикетите произведени от лигнитни въглища се характеризират с по-голямо разнообразие от серни функционалности, в т.ч. алифатни сулфиди, смесени алифатно-ароматни сулфиди, арил сулфиди, алифатни тиоли, тиофенови и бензотиофенови структури, органични сулфонови киселини, сулфоксиди, дисулфиди; брикетите произведени от суббитуминозни и битуминозни въглища се отличават с по-сложни тиофенови структури, като при тях липсват

окислени серни форми. Тези данни позволяват да се добие представа за евентуалните серни емисии при изгаряне на брикетите в домашни условия.

Публикации [14], [15] и [16] са разширение и надграждане на знанията по тематиката на дисертационния ми труд и наред с изследване на биодесулфуризационните ефекти при използването на други микробиални култури или друг тип въглища се насочих към проследяване на промените, които настъпват с ОБ при биообработка. В **Публикация [16]** бе изучен ефекта на мезофилния и ацидофилен автотроф *Thiobacillus ferrooxidans*, приложен за десулфуризация на високосернисти въглища нисък ранг от Източномаришкия басейн. Тази биообработка има голям ефект на депиритизация, 76%, и умерен ефект спрямо общата сяра, 41%, при сравнително слабо понижение калоричността на биотретираните въглища, <5%. За охарактеризиране на разтворимите органични въглищни продукти е приложен GC/MS анализ и е установено повишение на полярните кислородсъдържащи съединения, което е указание за протичането на окислителни процеси във въглищната матрица под действие на някои метаболити при биодесулфуризацията с *Thiobacillus ferrooxidans*. Вследствие на биообработката е регистрирано повишено съдържание на кетофеноли, в т.ч. феружинол, сужиол и др.

В продължение на изследванията по това тематично направление, в **Публикация [15]** бе изследвана биообработката с *Thiobacillus ferrooxidans* на по-висок ранг въглища, в т.ч. суббитуминозни въглища „Бобов дол“ и биообработката с *Pseudomonas putida* B2 на лигнитите „Марица Изток“. Резултатите показаха, че общата и пиритна биодесулфуризация на суббитуминозни въглища е по-малко ефективна от тази на лигнитни въглища, изследвана в **Публикация [16]**. Тази особеност обаче може да се свърже не само със зрелостта на ОБ, но и с различното съдържание на обща сяра, серни форми и функционалности и тяхната достъпност за микроорганизмите. Схващането се потвърди и от сходните биодесулфуризационни ефекти, регистрирани при биотретиране на лигнитите „Марица Изток“ с различни микроорганизми (*Thiobacillus ferrooxidans* и *Pseudomonas putida* B2). С цел охарактеризиране на промените в ОБ, вследствие на посочените биообработки, бе изследвана екстрахируемата и неекстрахируема част на въглищата, съответно чрез GC/MS анализ след фракциониране на битумите и чрез пиролитични техники, в т.ч. AP-TPR-MS и AP-TPR-TD-GC/MS. GC/MS резултатите показаха 20% увеличение съдържанието на кислородсъдържащи хомолози на полярни дитерпеноиди, вследствие на биодесулфуризация на въглища „Бобов дол“ с *Thiobacillus ferrooxidans*. Регистрирани са и две новообразувани, кислородсъдържащи съединения, които представляват ~25% от общото количество на полярните дитерпеноиди регистрирани в тази проба, в т.ч. *20-nor-totara-5(10),6-dienol*, $C_{19}H_{24}O$ и *20-nor-oxototara-5(10),6-dienol*, $C_{19}H_{22}O_2$. Анализът на разтворимите органични продукти, недвусмислено доказва, че биодесулфуризацията и в двата случая е съпроводена с окисление на ОБ на въглищата. По отношение на органичните функционалности е установено, че биообработката с *Pseudomonas putida* B2, в известна степен атакува почти всички серни форми, докато при обработка с *Thiobacillus ferrooxidans* се отчита изменение на пиритното съдържание и има данни за почистване на кислородсъдържащи серни функционалности. Публикацията има 5 цитата.

Основна цел на **Публикация [14]** бе чрез геохимични подходи да се изучи ефекта на биодесулфуризация върху състава на въглищното ОВ. В този научен труд обект на изследване бяха две български и една турска проби въглища нисък ранг, подложени на биодесулфуризация с гъбичната култура *Phanerochaeta chrysosporium* – ME446 и термофилната и ацидофилна бактерия *Sulfolobus solfataricus* – ATCC 35091. В резултат на проведеня количествен анализ на фракциите бе установено: i) намаляване съдържанието на късоверижните *n*-алкани; ii) увеличаване количествата на полярните биомаркери, т.е. *n*-алканони, кетотритерпеноиди и кетохопани, доказателство за окисление на ОВ; iii) след биообработка с *Sulfolobus solfataricus* разкъсване на ковалентни връзки с образуване на *ter*-циклохексан; iv) запазване типа на разпределение на биомаркерите, указание за по-слабо засегнато ОВ при биообработките на по-зрелите въглища “Пирин”; v) ОВ на лигнитите е по-податливо на биообработка, предпочитателно с микробиалната култура *Phanerochaeta chrysosporium* – доказателство на твърдението бе настъпилата промяна в разпределението на биомаркерите след биодесулфуризация, продуктите от ароматизирането и разграждане на тритерпеноидите са доминиращи компоненти в изследваните фракции; vi) в екстрактите на биотретираниите въглища бяха установяват биомаркери, получени в резултат на разкъсване на ковалентни връзки с въглищната матрица и/или подобряване на „достъпността“ им в резултат на приложените химични и биологични обработки. Установено бе, че биодесулфуризацията засяга в незначителна степен въглищната матрицата. Регистрираните промени при биообработките, оценени по скала прилагана при оценка на нефт, могат да се класифицират като „лека биодеградация“ на ОВ. Това изследване е цитирано в 5 научни публикации.

Термичните инструментални методи, като термогравиметрия (TGA) и диференциален термичен анализ (DTA), са доказани ефективни подходи за изследване поведението на различни материали при изгарянето им. В **Публикация [17]** те успешно бяха приложени за оценка промените, които настъпват в горивните характеристики на някои от микробиално третираниите въглища изследвани в **Публикации [14], [15] и [16]**. След биообработки, горивните TGA и DTA профили на изследваните проби демонстрират малки различия. Те могат да се отнесат към структурни промени, настъпващи при окислението. Като цяло, обработките с микробиални култури имат комплексно влияние върху поведението на въглищата при изгаряне. От една страна при биообработените проби бяха подобрени характеристиките на запалване, при незначително намаляване на *HHV* и намаляване на пиковата температура при максималната скорост на разлагане (T_{max}), а от друга страна бяха наблюдавани известни ограничения на горимостта – увеличаване на времето за изгаряне (t_q), повишение на крайната температура на изгаряне (T_{ec}), понижаване температурата на самозапалване (T_{sh}). Публикацията намери широко отражение в специализираната литература с 39 цитата, което е недвусмислено указание за научния ѝ принос.

Пиролизата е процес, който комбиниран с подходяща система за детекция на генерираните газове, може да предостави ценна информация на молекулярно ниво за състава на ОВ (Moldoveanu S.C., *Analytical pyrolysis of natural organic polymers*, Elsevier Sci., 1998). В тази връзка AP-TPR техниката в комбинация с различни детекционни

системи, първоначално разработена и успешно прилагана за сярна спецификация във въглища, бе използвана и за качествено/количествено определяне на органични функционалности и при анализ на други геоложки обекти. Тази аналитична техника позволи, чрез пиролиза само на 30-40 mg проба, да се проследи голямо ранообразие от летливи органични съединения и по този начин косвено да се получи информация за състава на ОВ. Тези данни бяха приложени при реконструкция на палеообстановката за формиране на въглищата и проследяване на основните въглефикационни процеси.

Леонардитът е геоложки материал, подобен на въглищата, характеризиращ се с високо съдържание на кислород, ОВ (50 - 75%), хуминови киселини (30 - 80%) и приложим като подобрител (облагородител) на почви. Понастоящем има тенденция за замяна на химическите торове с естествени продукти и все повече изследвания се провеждат в тази област. Чрез редукиционен пиролиз са изучени хуминови киселини от леонардит от находище Каз Деглари (Турция), *Публикация [13]*. За доказване на органичните съединения е използвана AP-TPR-TD-GC/MS техника. Количествено са определени широк набор органични съединения. Експерименталните данни от редукиционния пиролиз доказаха ниската зрялост на изследваната проба, указание за което са присъствието на остатъци от лигнин (метокси феноли) и разпадни продукти на въглехидрати (2-циклопентен-1-он, 2-метил). Изследването доказа, че хуминовите киселини от леонардит, находище Каз Деглари, са перспективна суровина за селското стопанство, градинарството, козметиката и др. С подобна експериментална стратегия са изследвани и други проби, в т.ч. лигнити „Станянци“ (*Публикация [10]*) и хуминови киселини от лигнити „Марица Изток“ и „Станянци“ (*Публикация [11]*). Общото съдържание на ОВ в пиролизатите е $55.9 \text{ mg g}^{-1} C_{\text{org}}$ за маришките хуминови киселини и $55.0 \text{ mg g}^{-1} C_{\text{org}}$ за хуминови киселини от Софийския басейн (мини „Станянци“). Данните от редукиционния пиролиз позволиха да се оформи представа за градивните единици на миоценовите хуминови киселини. Вероятно те са изградени от 1–2 ароматни пръстена, кондензирани или линейно свързани. Данните показаха, че иглолистните дървета са доминиращата растителност в палеоблатото на лигнитни въглища на „Марица-Изток“, докато микробиално преработен материал е включен в ОВ на лигнитни въглища „Станянци“. Подобни заключения са направени и при изследване пиролизните газове, получени при AP-TPR анализ на лигнити „Станянци“, описани в *Публикация [10]*. Данните са доказателство за участие на голосеменна растителност при формиране на въглеобразуващото палеоблато.

Информацията за състава на водоразтворимите фракции получени при добив, съхранение и експлоатация на въглища, е ограничена. Цел на *Публикация [7]* бе охарактеризирането чрез химически и инструментални методи на продукти от излугване на български лигнити и оценката им като потенциални органични замърсители на подпочвени води. Лигнити от Тракийския и Софийския въглищни басейни, в т.ч. мини „Марица Изток“ и „Станянци“, бяха екстрахирани при 25°C с дестилирана вода, в продължение на 10 седмици. Лиофилизирани екстракти (инфилтрати) с добив 1-2% бяха GC-MS охарактеризирани. Потърсени бяха експериментални доказателства за присъствие във водните извлекци на вещества опасни за човешкото здраве, които евентуално биха се свързали с ендемичната за Балканите

болест BEN (Balkan Endemic Nephropaty). Тези изследвания могат да се отнесат към една нова област – „медицинска геология“.

Основни приноси в тематичното направление:

- Получени са нови данни за съдържанието на органични серни съединения в брикети за бита произведени от различен ранг въглища и биомаса. Резултатите ще спомогнат да се оценят емисиите от изгарянето им и евентуалните екологичните последици;
- Детайлно са изучени промените във въглищата различен ранг, които настъпват със серните функционалности, ОВ и горивните характеристики при биодесулфуризация с различни микроорганизми. Към момента на публикуване на резултатите не са известни други толкова задълбочени проучвания в областта. Получените познания спомагат за уточняване на механизмите, по които протича въглищната бидесулфуризация и биха спомогнали за по-ефективното ѝ прилагане, евентуално индустриално реализиране и по-рационално оползотворяване на биотретираните въглища.
- За първи път е приложен редукиционния пиролиз за охарактеризиране на органичните форми на сярата и ОВ на хуминови киселини.
- Потвърдено е, че AP-TPR/AP-TPO техниката съчетана с различни детекционни системи, е аналитичен подход с големи възможности за онагледяване и количествено изследване на ОВ на въглища и други материали;
- За първи път са изучени продукти от излугването на лигнитни въглища, намиращи се в непосредствена близост до ендемична зона в България.

Към момента на изготвяне на справката, декларираните в това направление публикации имат общо 67 цитата, показващи значимостта на проведените в тази научна област изследвания.

Тематично направление 2: Оползотворяване чрез пиролиза и активация на промишлени и битови отпадъци с цел получаване на „продукти с добавена стойност“.
Охарактеризиране и приложение на въглени.

Непрекъснатата надпревара за нови енергийни и стокови пазари, ограничените запаси от изкопаеми горива и високите екологични изисквания към емисиите, наложи търсенето на устойчиви, екологично чисти и икономически целесъобразни възобновяеми ресурси, които да удовлетворяват екологичните изисквания и преодолее ограниченията на пазара. В тази връзка през последните години, наред с използването на възобновяеми енергийни източници като вятър и слънце, термохимичното преобразуване, т.е. пиролиза на различни технологични и битови отпадъци представляващи екологична опасност, придоби особено значение. Пиролитичното оползотворяване не само намалява замърсяването на околната среда и ограничава зависимостта от изкопаеми горива, но също така осигурява „продукти с добавена стойност“, които могат да имат различни индустриални приложения или могат да

послужат като суровина за производството на различни ценни материали и химикали. В резултат на пиролиза при умерена температура, отпадната биомаса формира три фракции: био-въглен, био-масла (кондензирана газова фракция) и био-газ (некондензирана газова фракция). Всяка от тези фракции притежава потенциал за своя собствена полезна (добавена) стойност.

Научните ми трудове в това направление бяха фокусирани, върху приложението на „бавната“ пиролиза за оползотворяване и рециклиране на различни отпадъци от биомаса, в т.ч. растителна, животинска и такава, използвана за ремедиация на почви. Изучени бяха и възможностите за оползотворяване на отпадни материали от получаване на биодизел, полистирен и излезли от употреба автомобилни гуми.

Съществуващите ограничен брой проучвания върху пиролиза на животинска тор са насочени предимно към производството на био-масла и био-въглени от тор на домашни птици и свине, като произведения въглен се използва главно за почвено наторяване и подобряване на почвените характеристики. Потенциално рентабилен и алтернативен метод за оползотворяване на въглен от животинска тор, може да бъде производството на активен въглен (АВ) с разнообразни и важни индустриални приложения, в т.ч. за очистка на водни разтвори. Използването на оборски тор за получаване на АВ има и други предимства – намаляване на обема отпадъци за обезвреждане, съответно разходи за контрол на отпадъците и ограничване на замърсяванията. Тези предпоставки оформиха основната цел на *Публикация [8]* - да се проучат възможностите на термохимичната обработка, в частност „бавната“ пиролиза, като екологично устойчив и икономически осъществим метод за превръщането на свински торове в продукти с полезна/добавена стойност, по-специално в евтини АВ. Обекти на валоризация бяха обезводнена и изсушена свинска тор, както и твърд остатък от анаеробно разлагане на свинската тор, осигурени от нидерландска компания, интересуваша се от оползотворяването на тези отпадъци. Установено бе, че изходните прекурсори се характеризират с по-високо съдържание на пепел в сравнение с други типове биомаса, но съдържанието на летливи вещества и фиксиран въглерод, или т.н. горимо съдържание на пробите, е достатъчно високо, за да се препоръчат пробите като „богати на органична маса и подходящи за пиролиз“. Регистрирано бе и сравнително високо съдържание на кислород, а съдържанието на сяра и азот бе по-високо от това в биомаса от дървесен и тревист тип. Балансът на продуктите от пиролиза на двата прекурсора показва, че са получени високи добиви на био-въглен, 36 – 37%. Вследствие на летливостта по време на карбонизация, получените твърди пиролизни продукти се отличаваха с по-високо съдържание на фиксиран въглерод и с изключително високо съдържание на пепел, 40-50%. По отношение на елементния състав на получените въглени в сравнение с този на прекурсорите бе установено: понижение на съдържанието на кислород; понижени са моларните отношения О/С и Н/С. Това бе свързано, от една страна с процеси на декарбоксилиране (отделяне на CO₂) и елиминация на вода, а от друга, с набогатяване (при карбонизация) на биомаслото и биогаза с полярни съединения. По-малко вероятно бе улавянето на последните и преструктурирането им във фракцията био-въглен. Активирането на двата въглена бе проведено в поток на водна пара при 800°C и различни времена на активация.

Получените въглени бяха охарактеризирани чрез нискотемпературна адсорбция на N_2 , като смесени микро-мезопорести материали със специфична повърхност, $S_{\text{ВЕТ}}$, в интервала $236 - 267 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ за пробите, получени от обезводнена и изсушена свинска тор и в интервала $411 - 432 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ за пробите, получени от анаеробно разлагане на торта. По-високата специфична повърхност на последната бе обяснена с по-добре развитата микропорестост на тази проба. Установено бе, че продължителността на времето на активация не оказва съществено влияние върху развитието на специфична повърхност. Изследвана бе и ефективността по-отношение на адсорбцията на Cr(VI) йони във водни разтвори и бе установено, че получените АВ притежават много висок адсорбционен капацитет, като адсорбцията на Cr(VI) йони протича по т.н. „свързан адсорбционно-редукционен“ механизъм, т.е. наред с адсорбция на Cr(VI) протича и редукция на Cr(VI) до Cr(III) . Поради тази причина и с цел по-задълбочен анализ на механизма на адсорбция на Cr(VI) , наред с неговото определяне чрез UV-VIS спектрофотометричен анализ с 1,5-diphenylcarbohydrazide при 540 nm, бе определен и общ Cr чрез ICP-AES, а по-разликата Cr(III) . Адсорбцията на Cr(VI) йони зависи от рН, като максимална е при $\text{pH}=1$ и намалява с повишаване на рН на средата. В силно кисела среда, доминиращата форма на Cr(VI) йони в разтвора са HCrO_4^- йони и тяхното адсорбиране, се дължи на електростатичното им привличане от страна на положително заредената при тези условия повърхност на изучаваните АВ (определено е pH_{pzc} на въглените, 10.9 и 11.3). С повишаване на рН, адсорбционният капацитет се понижава, поради намалената концентрация на положителните заряди на повърхността на АВ. Обоснован и много детайлно обяснен в **Публикация [8]** бе и факта, че наред с адсорбцията на Cr(VI) йони протича и редукция до Cr(III) йони, поради това се препоръчва адсорбцията на Cr(VI) йони да се провежда при $\text{pH}=2$, тъй като при това рН концентрацията на Cr(III) йони в разтвора след адсорбция е по-ниска.

Изследваните в **Публикация [8]** проби се характеризираха със сравнително високо съдържание на пепел. Известно е, че съдържанието на минерална маса може да окаже съществено влияние, както върху характеристиките на АВ, така и да повлияе адсорбционното му поведение спрямо различни замърсители. Поради тази причина, цел на **Публикация [6]** бе да се изясни ефекта от деминерализацията върху характеристиките и адсорбционните свойства на АВ, произведени от свински тор и да се изследва адсорбцията на Cr(VI) йони. Проведената деминерализация понижи съдържанието на пепел във въглените с над 50% и промени характеристиките и адсорбционното поведение на получените АВ. Деминерализираните АВ се характеризират с по-добре развита специфична повърхност и пореста структура и по-висок адсорбционен капацитет по отношение на Cr(VI) йони, в сравнение с недеминерализираните АВ, изучени в **Публикация [8]**.

Публикация [12] оценява възможностите за валоризиране на биомаса от три партиди тютюн, използвани за биоремедиация на почви в Ломмел (Белгия), Бордо (Франция) и Бетвийзен (Швейцария). Пробите бяха замърсени с тежки метали, в т.ч. Cu, Cd и/или Zn. Тъй като тази биомаса е набогатена на тежки метали, не е препоръчително да се изгаря директно или да се компостира за облагородяване на почви. Поради това фокусът на изследването бе оценка потенциала на „бавната“

пиролиза и активирането в поток от водна пара за оползотворяването на тези проби и оценка поведението на тежките метали и тяхното фиксиране или наличност в крайните твърди продукти, в т.ч. въглени и АВ. Чрез микровълново разлагане и последващ ICP-AES анализ бе определено съдържанието на таргетните тежки метали Cu, Cd и Zn, алкалните и алкалоземните метали и някои други метали Fe, Al, Mn, Co, Cr, Ni, Pb, Bi, и Ag в изследваните проби, в т.ч. прекурсори, въглени и АВ. Получените данни за съдържанието на метали в изходните биомаси бяха сравнени с референтни стойности за съдържание на метали в биомаса, получена от „нормална“, незамърсена почва. Установено бе, че от изследваните таргетни метали само съдържанието на Cu бе в референтните граници за всички изходни проби, а съдържанията на Cd и Zn бяха в пъти над нормата за пробата тютюн, отглеждана в Ломмел. Всички останали изследвани елементи бяха в рамките на референтните стойности, но в най-висока концентрация в пробата от Ломмел, което бе обяснено със спецификата на почвата. По отношение съдържанието на метали, то бе по-високо във въглените, вследствие на процеси на изпаряване и карбонизация. Най-висок добив на АВ бе отчетен за пробата от Бордо. Установено бе, че добивът на АВ намалява с повишаване на температурата на активация. Тъй като получените въглени съдържат относително големи количества от някои алкални, алкалоземни, преходни и други метали бе отчетена възможността, по време на активиране тези елементи, да останат в минералната маса или да се захванат към въглеродния скелет на АВ, формирайки на повърхността допълнителни центрове с отрицателен/положителен заряд. Следователно, тези елементи могат, от една страна, да повлияят адсорбцията на АВ спрямо различни замърсители във воден разтвор, а от друга, да способстват за допълнително замърсяване на разтворите, вследствие на тяхното излугване. Определени бяха съдържанията на по-горе посочените елементи. Мобилността и бионаличността на металите, присъстващи във въглеродната матрица на твърдите остатъци, бяха оценени чрез тестове за излугване. За всички въглени бе установено, че концентрацията на металните йони във водните извлечения (характеризиращи лесно разтворимите йони) и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ извлечения (характеризиращи обменящите се йони) е много ниска, но с повишено съдържание на Cu за въглена, получен от биомаса от Бетвийзен и Cr за всички въглени. Повечето от изследваните йони бяха излужени с разтвор на $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{EDTA}$ (извлек, характеризиращ силно свързаните метали). Следва да се отбележи, че този извлек не отразява реални условия. Той е силен комплексообразуващ агент способен да свърже всички екстрахируеми метални йони от органични и неорганични матрици, освен в случаите когато металните йони са включени като стопилка в неорганичния материал. За $\text{NH}_4\text{Ac}-\text{EDTA}$ извлечения на разглежданите въглени бяха регистрирани следните особености: най-високо съдържание на йоните на Cr, Cu, Fe и Mn (~35–38%), следвани от Mg, Ni, Pb, Zn и Al (~11–25%) за въглена от биомаса, използвана за биоремедиация в Бетвийзен; най-високо съдържание на йоните на Cr и Cu (~36–38%), следвани от Zn, Mn и Mg (~30–31%) за въглена от биомаса, използвана за биоремедиация в Бордо; най-високо съдържание на Mg (76%), следвано от Mn, Cu, Fe и Pb йони (~33–43%) за въглена от биомаса, използвана за биоремедиация в Ломмел. Забелязано бе диспропорционално поведение между излуженото и общото съдържание на повечето от металите във въглените вследствие свързване на метални йони в неразтворими форми, като много стабилни

органометални йонни комплекси или тяхното фиксиране в пепелната матрица по време на карбонизация. Изследвани бяха и водните извлеци на АВ. Установено бе, че АВ с прекурсор биомаса от Бордо се отличава с най-добри характеристики – всички изследвани метални йони са под границата на детекция, т.е. тази проба може безопасно да се използва като адсорбент във водни разтвори. Оценена бе и ефективността на АВ за отчистване на Cr(VI) йони във водни разтвори. Установено бе, че адсорбционния капацитет по отношение на Cr(VI) йони е по-висок за АВ получени при по-ниска температура, т.е. 800°C. Получените АВ, в частност този получен от тютюн отглеждан в Бордо, притежават много висок адсорбционен капацитет спрямо Cr(VI) йони. Това изследване е проведено в рамките на проект „Greenland: Gentle remediation of trace element contaminated land” финансиран по 7^{ma} Рамкова програма на Европейския съюз.

В едно следващо изследване (*Публикация [5]*) бе установено, че излезли от употреба автомобилни гуми могат също да бъдат оползотворени за получаване на адсорбенти, в т.ч. като технически въглини и АВ. Техническите въглини са получени чрез третиране на отпадни гуми с конц. HNO₃, конц. HNO₃ + конц. H₃PO₄ или конц. HNO₃ + C₂H₄Cl₂ и последваща Соклет екстракция с ацетон, докато АВ е получен чрез физическа активация на един от техническите въглини в поток на водна пара. Порестата структура на получените материали е охарактеризирана чрез нискотемпературна адсорбция на N₂ (апарат Surfer, Thermo Scientific). Установено бе, че получените технически въглини са мезопорести материали, характеризиращи се със слабо развита пореста структура и сравнително ниски стойности на S_{ВЕТ} и V_{0,95}, т.ч. до 63 m² g⁻¹ и 0.205 cm³ g⁻¹, съответно. Това наложи допълнителна обработка на техническите въглини, като физическо активиране с водна пара, с цел подобряване на тяхната пореста структура и качества като адсорбенти. Полученият АВ се характеризира с много по-добре развита пореста структура, изградена от микро- и мезопори. Изчислени бяха стойности на S_{ВЕТ} и V_{0,95}, съответно 527 m² g⁻¹ и 0.489 cm³ g⁻¹. По-високата специфична повърхност и по-голям обем на порите се дължат главно на развиването на микропореста структура в хода на активирането (регистрирани са микропори с диаметър 1.68, 2.11 и 2.82 nm) и в по-малка степен на разширяването на мезопорестата структура (регистрирани са пори с диаметър 43.36 nm). Независимо от това дялът на мезопорите към V_{0,95} все още преобладаваше, тъй като около 60% от порите на АВ бяха представени от мезопорите. В резултат на подробното описание на характеристиките на порестата структура на получения АВ, бе установено, че порестата му структура бе по-различна от тази на търговски АВ, които са предимно микропорести, но сравнима с други АВ, получени от отпадни автомобилни гуми.

Термопластичните полимери, в т.ч. полипропилен, полиетилен, поливинилхлорид, полистирен, полиамид и др. са едни от основните съставки на твърдите градски отпадъци. По принцип полимерите, подобно на коксуващите се въглища, не са подходяща суровина за производството на АВ, освен ако не са предварително окислени при ниска температура. Последното е необходимо, за стабилизиране на термопластичния полимер чрез допълнително омрежване и понижаване възможността за формиране на течна/полутечна пластична фаза при изграждане на твърдия скелет по време на карбонизация. В *Публикация [9]* бе описано получаването на АВ от

полистиренов отпадък чрез предварително окисление на полистирена с конц. H_2SO_4 и последваща карбонизация и активация. Обработката със H_2SO_4 има окислително и дехидратиращо действие и насърчава образуването на омержени въглеродни структури. При карбонизацията на полистирен наред с протичането на реакции на полимеризация и поликондензация се образуват кислородсъдържащи структури и се консумира кислород. По този начин бе постигнат добив на въглен от полистирен ~50%, докато добивът на въглен след карбонизация на немодифициран със H_2SO_4 полистирен е едва ~7%. В тази публикация бяха описани два подхода за получаване на АВ: –ниско температурна активация в присъствие на въздух като окислител, способстваща за получаването на АВ с киселинни групи на повърхността; – активиране с водна пара, водещо до получаването на АВ с добре развита микропореста структура. Първият етап от проучването в **Публикация [9]** бе насочен към оценка на въздействието на параметрите на активиране, т.е. температурата на активация и време на активация, върху повърхността и добивите на АВ от предварително модифициран и карбонизиран полистирен. АВ, получени при оптимални условия, т.е. при $850^\circ C$ за 30 минути при активация с водна пара, проба S-ACMPS, и при $350^\circ C$ за 120 минути при ниско температурна активация с въздух, проба А-ACMPS, бяха подложени на подробен химичен анализ и тествани, като адсорбенти за очистване на Ni(II) във водни разтвори. Освен добре развитата пореста структура, влияние върху адсорбцията на метални йони оказва и присъствието на функционални групи на повърхността на АВ. Поради това, наред с определянето на порестата структура на АВ с нискотемпературна адсорбция на N_2 , бе изследван и химичния характер на повърхността на АВ посредством FTIR спектроскопия, чрез титруване по *Boehm* и определяне стойностите на pH_{pzc} . Регистрирани бяха съществени различия при двата АВ: –S-ACMPS се характеризираше с базична природа, определена от присъствието на базични групи (етерни, фуранови и др.) и минерална маса, $pH_{pzc}=10.6$, $S_{BET}=842\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ и $V_{0.95}=0.682\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$; –А-ACMPS се характеризираше с киселинна природа, определена от присъствието на киселинни групи (карбоксилни, карбонилни, фенолни, лактони и др.) и минерална маса, $pH_{pzc}=5.6$, $S_{BET}=567\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ и $V_{0.95}=0.343\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$. S-ACMPS прояви по-добър адсорбционен капацитет по отношение на Ni(II) йони във водни разтвори, зависещ от рН на изходния разтвор на Ni(II) йони. Наблюдавано бе следното: i) значително увеличаване на адсорбцията до рН 4; и ii) постепенно и леко увеличаване на адсорбцията в интервала рН 4–8. Тъй като повърхността на S-ACMPS бе заредена положително, в изследвания диапазон на рН, адсорбцията протиче посредством обмен на катиони между противойоните H^+ и Ni^{2+} , последван от реакция на електростатично привличане на Ni^{2+} йони. Тъй като адсорбцията на Ni^{2+} йони не се проявяви при рН=2 и се проявяви слабо при рН=3, S-ACMPS бе класифициран, като „слабо кисел катионообменник“. Увеличаването на дисоциацията с повишаване на рН и намаляването на концентрация на H^+ , рефлектира върху конкуренцията между противойоните H^+ и Ni^{2+} и е в полза на Ni^{2+} йоните, което обясни повишаващата се адсорбцията на Ni^{2+} йони в рН интервала от 3 – 8. За да се вникне още по-надълбоко в адсорбционния механизъм бе изследвано и рН на системата разтвор на Ni(II)/S-ACMPS въглен в хода на адсорбцията. Получените резултати показаха, че добавянето на S-ACMPS пробата към изходния разтвор на Ni^{2+} йони с рН 5.0, води до повишаване на рН на разтвора от 5.0 на 8.9 в първите 20 минути

на адсорбция в резултат на протонирането на повърхността на АВ и консумация на H^+ . Така, при рН около 8.9, освен Ni^{2+} , незначителни количества $Ni(OH)^+$ йони и $Ni(OH)_{2(s)}$ също могат да присъстват в разтвора. Обаче с напредване на процеса на адсорбция рН на системата се понижи до 8.0 ($\pm 0,1$) поради H^+ обмен, отразяващ адсорбцията на $Ni(II)$, в т.ч. Ni^{2+} йони (доминираща форма) и като $Ni(OH)^+$ йони, в рамките на йонообменния капацитет на S-ACMPS адсорбента.

Биовъгленът, получен чрез термично третиране на орехови черупки в инертна атмосфера бе класифициран, като микропорест материал, *Публикация [3]*. Проучени бяха възможностите му за очистване на $Ni(II)$ йони от моделни водни разтвори. Изследванията на термодинамиката и кинетиката на процеса на адсорбция установиха: кинетичното уравнение от псевдо-втори ред бе в конкуренция с кинетичния модел на дифузионно-хемосорбционен модел, като най-подходящ кинетичен модел; процесът на адсорбция бе добре описан с изотермата на Лангмюир, но най-подходящ се оказа моделът на изотерма на Тот; термодинамичните параметри показаха, че при всички температури адсорбцията на $Ni(II)$ йони върху биовъглена от орехови черупки бе спонтанна. Подробният анализ на резултатите за изследваната система адсорбент-адсорбат установи, че адсорбционният механизъм бе йонообмен. Изследването показва, че биовъглена от орехови черупки може да се използва, като ефективен адсорбент за отстраняване на $Ni(II)$ йони от водни разтвори и като алтернатива на търговските АВ.

В *Публикация [2]* се описва нова процедура за превръщане на водорасли, отпаднали в процеса при производството на биодизел, в газ, течни продукти и порест въглероден материал. Изходните отпадни водорасли бяха подложени на пиролиза при температура 550°C (30 мин) и бе изследван състава на отделените газове и течни продукти. Материалният баланс на пиролизните продукти установи, че най-висок добив бе получен за газовите продукти (53.2%), а най-нисък за биомаслата (18.4%). Анализът доказва доминиращо съдържание на CO_2 , CO и CH_4 в газовите продукти. Последните могат да се използват като източник на енергия (калоричност $>13000 \text{ kJ kg}^{-1}$). По отношение състава на биомаслата бе установено: съдържание на наситени (C_{14} – C_{32}) и ненаситени (C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20}) въглеводороди; съдържание на кислород-съдържащи полярни съединения (кислородни производни на феноли, алкохоли, алдехиди и др., дихидрокси бензени, фурани, ванилин, вератрол, сирингол и др.). Твърдият продукт след карбонизация бе подложен на физическа активация с водна пара при различни температури и бе установено, че оптимална температура за активация е 700°C. Полученият въглен се характеризира със сравнително добре развита повърхност и смесена микро-мезопореста структура. Регистрирано бе и присъствие на кислородсъдържащи функционални групи на повърхността на АВ, имащи слабо киселинни или алкални свойства.

Основни приноси в тематичното направление:

➤ Доказано е, че „бавната“ пиролиза е ефективен подход за оползотворяването на разнообразни технологични и битови отпадъци чрез превръщането им в продукти с потенциал за приложение като адсорбенти;

- *Получени са нови данни за влиянието на свойствата на прекурсорите, съдържанието на минерална маса, условията на карбонизация и активация върху добива и характеристики на твърдите продукти.*
- *Подробно са изучени биовъглени и АВ получени в условията на пиролиз и последваща активация с оглед потенциалното им приложение като подобрители на почви и адсорбенти;*
- *Изяснени са механизмите на адсорбция на Cr(VI) и Ni(II) йони с изследваните въглени.*

Изследванията в това направление получиха широк научен международен отзвук отразен в 45 цитата за 4 години.

Тематично направление 3: Анализ качеството на атмосферен въздух.
Атмосферни замърсители – фини прахови частици, полициклични ароматни въглеводороди.

В редица европейски страни основен проблем в замърсяването на въздуха в градовете е завишената концентрация на фини прахови частици (ФПЧ). Това е сериозен проблем и за големите градски агломерации в България, като съгласно доклад на Европейската Агенция по Околна среда от 2018 г. страната ни е сред европейските страни, в които все още не се спазват законово определените норми за качеството на атмосферния въздух по показател концентрацията на ФПЧ. Въпреки предприетите мерки през последните години понижението в концентрациите на ФПЧ остава незадоволително. Това бе причината този проблем да бъде във фокуса на научните ми интереси в най-различните му аспекти.

В България изследванията на химичния състав на ФПЧ са изключително актуални, тъй като до момента такива са правени само за гр. София и не обхващат един значителен клас замърсители, а именно полициклични ароматни въглеводороди (ПАВ). Освен това в атмосферния въздух регулярно се измерва само един единствен представител от група ПАВ – бензо(а)пирен и то на относително малък брой места (14 за страната). Всъщност причина за това е, че България, като страна членка на ЕС, е синхронизирала изцяло националната си нормативна уредба в тази област с Европейската директива (Директива 2008/50/ЕО), която определя бензо(а)пирен – *benzo[a]pyrene (BaP)* като маркер за канцерогенния риск от ПАВ в атмосферния въздух. Средногодишната пределно допустима концентрация (ПДК) е 1 ng m^{-3} . Горепосочената директива препоръчва мониторинг и на други ПАВ. Референтните методи за вземане на проби и анализ на *BaP* в околния въздух са описани съответно в EN 12341:2014 и EN 15549:2008, но липсва стандартен CEN метод (Европейски комитет за стандартизация) за анализ на другите ПАВ съединения, препоръчани за мониторинг. Това наложи използването на други национални/ISO стандарти или разработването на методи, еквивалентни на стандартните.

През последните години в международен мащаб голям брой изследвания са посветени на разработване на аналитични методи за качествено/количествено

определяне на ПАВ, присъстващи в газовата и твърда (кондензируема) фаза на атмосферния въздух. Поради значително сложната матрица и относително ниските атмосферни концентрации на ПАВ, тяхната оценка все още е трудна и е предизвикателство за научната общност. Основните проблеми при ПАВ анализ, са свързани с пробовземането и съхранението на пробите, необходимост от процедури за почистване и предварително концентриране на екстрактите, както и изисквания за ефективно разделяне и селективна/чувствителна детекция. В тази връзка научноизследователската разработка представена в **Публикация [1]** е изключително актуална в регионален, национален и световен мащаб. Разработена бе методика за качествено и количествено определяне на 19 ПАВ съединения в следови количества в състава на ФПЧ, основаваща се на активно пробонабиране върху кварцово-влакнести филтри, минитюаризирана ултразвукова екстракция (само с 10 мл дихлорметан), почистване на екстрактите чрез колонна SiO₂ хроматография, допълнително концентриране под азот и последващ GC/MS анализ в SIM режим. Количественото определяне на изследваните аналити, в т.ч. *naphthalene (Naph)*, *acenaphthylene (Acy)*, *acenaphthene (Ace)*, *fluorene (Flu)*, *anthracene (Ant)*, *phenanthrene (Phe)*, *fluoranthene (Fla)*, *pyrene (Pyr)*, *benz[a]anthracene (BaA)*, *chrysene (Chr)*, *benzo[a]pyrene (BaP)*, *benzo[b]fluoranthene (BbF)*, *benzo[k]fluoranthene (BkF)*, *benzo[g,h,i]perylene (BghiP)*, *indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IndP)*, *dibenz[a,h]anthracene (DahA)*, *coronene (Crn)*, *perylene (Per)* and *benzo[e]pyrene (BeP)*, бе осъществено, чрез използване метода на вътрешния стандарт (с 5 деутерирани стандарта). Разработената методика бе валидирана по отношение на линеен обхват, селективност, граница на откриване на аналитичния метод (LOD), граница на количествено определяне (LOQ) на метода, прецизност, точност и аналитичен добив на всеки от 19^{те} аналита. Границата на количествено определяне на разработения аналитичен метод е 0.0363 ng m⁻³, а точността бе в допустимите граници за изследвания концентрационен интервал. В изследването бе определена и масовата концентрация на ФПЧ₁₀, а чрез разработения аналитичен метод бе установен качествения и количествен състав на ПАВ в ФПЧ₁₀, пробонабрани в гр. Бургас при две експериментални кампании (есен, 2018 и пролет, 2019) и в два различни пункта – кв. „Долно Езерово“ с главни източници на замърсяване комунално-битов сектор и нефтопреработвателна индустрия; и кв. „Лазур“ с основен източник на замърсяване автотранспорт. По отношение на масовите концентрации на ФПЧ₁₀ бе установено, че нито една от регистрираните 24 часови концентрации на ФПЧ₁₀ не надвишава ПДК от 50 µg m⁻³; не се наблюдава зависимост от сезона и температурата на околната среда; концентрациите на ФПЧ₁₀ са по-ниски през почивните дни в сравнение с тези регистрирани през работните дни; концентрациите на ФПЧ₁₀ регистрирани в даден сезон са повлияни главно от наличието на дъждове. По отношение на ПАВ във ФПЧ₁₀ бяха наблюдавани следните особености: концентрацията на *BaP* не надвишава ПДК за *BaP* от 1 ng m⁻³; нито едно от регистрираните съединения не надвишава ПДК за *BaP*; само сумата от концентрациите на всички изследвани ПАВ надвишава ПДК за *BaP*; пробите повлияни от комунално-битов сектор и индустрия се характеризираха с по-високо съдържание на ПАВ. Въз основа на получените резултати, за изследвания времеви период, бе оценен и риска от заболяемост от рак вследствие на експозиция с

ПАВ. Установено бе, че прогнозният риск на база ПАВ за заболяемост е ограничен и по-нисък от други европейски градове.

Поради спецификата на източниците на замърсяване на въздуха и метеорологичните условия, ПАВ регистрирани в различни ФПЧ проби, могат да имат различни концентрации, профил и модел на разпределение. И докато взаимовръзката между концентрацията на ПАВ в атмосферния въздух и източника на замърсяване е била цел на научни изследвания в продължение на много години, то въздействието на метеорологичните фактори върху концентрацията и вариацията на ФПЧ асоциираните ПАВ е изследвано едва през последните години. Скорошни проучвания показват, че не само източниците на емисии, но трансграничният пренос и метеорологичните условия, могат да окажат съществено влияние върху концентрацията и разпределението на ПАВ във ФПЧ. Следователно е важно да се разбере времето и пространствено поведение на ПАВ, да се намери корелация със специфичните метеорологични фактори за даден регион и да се определи концентрацията и профила на разпределение на ПАВ във ФПЧ. Именно това бе фокусът на изследване в *Публикация [4]*: - да се определят масовите концентрации на ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ и концентрациите на 19 ПАВ съединения във ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ през зимния период в гр. Бургас, да се установи връзката между концентрацията и разпределението на ПАВ в двете фракции от ФПЧ и тяхната корелация с метеорологичните параметри (относителна влажност, скорост на вятъра, температура, атмосферно налягане и слънчева радиация). За изследвания период, установените относителни стандартни отклонения на масовите концентрации на ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ показаха, че регистрираните ФПЧ_{2.5} концентрации са по-скоро хомогенно разпределени по време на пробовземния период, докато регистрираните ФПЧ₁₀ концентрации са значително хетерогенно разпределени и в повечето случай няколко пъти по-високи от тези на ФПЧ_{2.5}. По-големи различия в концентрациите на ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ бяха регистрирани в дните с по-ниска скорост на вятъра и по-висока относителна влажност. Очевидно тези метеорологични условия създават възможност за агрегиране и образуване на относително по-големи частици. Нито една от концентрациите на ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ не надвишаваше ПДК. Общата концентрация на ПАВ в ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ бе сравнима, но общото съдържание на ПАВ като относителна част от фракцията на ФПЧ бе по-високо за ФПЧ_{2.5}. Подобно на наблюдаваното за ФПЧ₁₀, по-високи концентрации на ПАВ във ФПЧ_{2.5} и ФПЧ₁₀ бяха регистрирани в дните с по-ниска скорост на вятъра и по-висока слънчева радиация. Тази особеност бе потвърдена и от данните описващи коефициентите на линейна корелация между масовата концентрация на ФПЧ_{2.5}, ФПЧ₁₀, ПАВ асоциирани в двете ФПЧ фракции и метеорологичните параметри. Линейният регресионен анализ разкри, че концентрациите ФПЧ_{2.5}, ФПЧ₁₀, ПАВ асоциирани в двете ФПЧ фракции, корелираха добре помежду си, което предполага техния общ източник на замърсяване. По отношение на метеорологичните условия бе установена значителна корелация на концентрация на ФПЧ_{2.5}, ФПЧ₁₀ и ПАВ асоциирани в двете ФПЧ фракции със скоростта на вятъра (обратна корелация, $R = 0.61-0.85$) и слънчевата радиация (положителна корелация, $R = 0.59-0.77$). Въз основа на тези резултати бе заключено, че регистрираните концентрации на ФПЧ_{2.5}, ФПЧ₁₀ и ПАВ асоциирани в двете ФПЧ

фракции в гр. Бургас за периода на пробонабиране, се дължат по-скоро на локални източници на замърсяване. Доколкото слънчевата радиация има отрицателен ефект върху концентрациите на ПАВ във въздуха, поради тяхното фотохимично разграждане, наблюдаваната положителна корелация бе още едно доказателство, че източникът на замърсяване бе по-скоро локален и близо до станцията за пробовземане, т.е. ФПЧ не са били изложени дълго на слънчева радиация при разсейването им на дълги разстояния. По отношение на изследваните 19 ПАВ съединения бяха наблюдавани следните особености: i) сходни профили на разпределение на 19^{те} ПАВ съединения в двете ФПЧ фракции; ii) в най-ниски концентрации бяха регистрирани *Ace*, *Acy*, *Flu*, *Ant* и *Per*; и iii) ПАВ с 4- и повече кондензирани ядра бяха в по-високи концентрации и максимални за *Chr*, *IndP* и *Fla*. Тези констатации позволиха да се допусне, че ПАВ асоциирани в ФПЧ_{2,5} и ФПЧ₁₀ произхождат от едни и същи източници на замърсяване, които са по-скоро от пирогенен произход.

Изследванията в това направление са проведени в рамките на проект КП-06-Н34/9 „Изследване на въглерод и някои значими въглеводороди в атмосферен аерозол в градска среда“ под акроним CARBOAEROSOL, финансиран от ФНИ-МОН по „Конкурс за финансиране на фундаментални научни изследвания“, сесия 2019.

Основни приноси в тематичното направление:

- На територията на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас е изграден пункт за пробонабиране и мониторинг на атмосферен аерозол. Разработена и валидирана е рутинна методика за качествен и количествен анализ на 19 ПАВ съединения в следови количества в състава на ФПЧ в атмосферен въздух;
- За първи път в Община Бургас са изследвани повече от едно ПАВ съединения в атмосферен въздух и са определени техните концентрации във ФПЧ. За зимния период на пробовземане през 2020 г. е установен сходен профил на разпределение на изследваните ПАВ във ФПЧ и силна корелация между концентрациите на ФПЧ_{2,5} и ФПЧ₁₀ и асоциираните в тях ПАВ от една страна и с някои метеорологични условия от друга. Получените резултати са полезни не само за научната общност, но биха послужили като надеждна основа за разработване на допълнителни стратегии и вземането на управленски решения за редуциране на емисиите на замърсители, способстващи за натрупване на ФПЧ.

Научните трудове в това тематично направление са публикувани през 2020 година, но за **Публикация [1]** вече са забелязани два цитата.

08.02.2021 г.

Преподавател:....

.....

гр. Бургас

/гл. ас. д-р Л. Гонсалвеш-Мусакова/