

РЕЗЮМЕТА НА НАУЧНИТЕ ТРУДОВЕ И ПУБЛИКАЦИИТЕ**НА ДОЦ. Д-Р ИНЖ. ЗВЕЗДЕЛИНА ЛЮБЕНОВА ЯНЕВА**

ПРЕДСТАВЕНИ ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА ЗАЕМАНЕ НА АКАДЕМИЧНА ДЛЪЖНОСТ ПРОФЕСОР В
ОБЛАСТ НА ВИСШЕТО ОБРАЗОВАНИЕ 4. ПРИРОДНИ НАУКИ, МАТЕМАТИКА И ИНФОРМАТИКА,
ПРОФЕСИОНАЛНО НАПРАВЛЕНИЕ 4.2. ХИМИЧЕСКИ НАУКИ, ПО НАУЧНА СПЕЦИАЛНОСТ
„БИООРГАНИЧНА ХИМИЯ, ХИМИЯ НА ПРИРОДНИТЕ И ФИЗИОЛОГИЧНО АКТИВНИТЕ ВЕЩЕСТВА“, КЪМ
КАТЕДРА „ФАРМАКОЛОГИЯ, ФИЗИОЛОГИЯ НА ЖИВОТНИТЕ, БИОХИМИЯ И ХИМИЯ“,
ВЕТЕРИНАРНОМЕДИЦИНСКИ ФАКУЛТЕТ, ТРАКИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ,
ОБЯВЕН В ДВ БР.30/15.04.2022 Г.

- ❖ Резюме на научни публикации, в издания реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), отнасящи се към **група от показатели В** от минималните национални и допълнителни изисквания към научната и преподавателската дейност на кандидатите за заемане на академична длъжност "професор"

(публикации **извън** дисертационен труд за придобиване на ОНС “доктор”)

B1. Yaneva Z., E. Simeonov, N. Rusenova, D. Ivanova, G. Nikolova, Y. Karamalakova, C. Chilev and G. Beev. – Flavonoids extraction kinetics, antimicrobial activity and radical scavenging potential of Bulgarian Woundwort (*Solidago virgaurea* L.), *Separations*, 2022, **9**(2), art. number 27. IF₂₀₂₀ = 2.777 (Q3), SJR = 0,485 (Q2)

Лечебното растение златна пръчица (*Solidago virgaurea* L.) се характеризира с диуретично, антимулагенно, противовъзпалително действие и се прилага при лечение на инфекции в пикочните пътища, нефролитиаза, както и при лечение на заболявания на простатата. Целта на настоящото изследване е да се анализира кинетиката на екстракция на катехин, епигалокатехин и кверцетин, изолирани от екстракти на българска златна пръчица, за да се оцени нейния антибактериален потенциал на действие срещу четири бактериални щама (*Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 и *Bacillus cereus*), както и нейния антиоксидантен капацитет и потенциал за улавяне на радикалови структури. Концентрациите на флавоноидите в екстрактите, получени при различни екстракционни условия (разтворител, температура, време на екстракция) бяха определени чрез новоразработени от научния екип RP-HPLC-PDA методологии. Методът на дифузия през агара беше приложен като метод за оценка на антибактериалната активност на растителните екстракти. Получените екстракти в 70% EtOH при 20 °C показват значително по-висока антибактериална активност срещу храните патогенни бактерии *S. aureus* и *P. aeruginosa*, в сравнение с тези получени при 70% и 98% EtOH и съответно при 30° C и 20° C температури. Лечебното растение проявява задоволителен антиоксидантен потенциал и радикал-улавяща активност.

The medicinal plant woundwort (*Solidago virgaurea* L.) characterizes by diuretic, antimutagenic, anti-inflammatory activity and it has been applied for urinary tract, nephrolithiasis and prostate disorders treatment. The aim of the present study was to analyze the extraction kinetics of catechin, epigallocatechin and quercetin from Bulgarian woundwort extracts, to assess the antibacterial potential of the medicinal plant extracts against four bacterial strains (*Staphylococcus aureus* ATCC25923, *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853 and *Bacillus cereus*), their antioxidant capacity and radical scavenging potential. The concentrations of the flavonoids in the extracts obtained at different extraction conditions (solvent, temperature, extraction time) were determined by newly-developed by the scientific team RP-HPLC-PDA methodologies. The agar well diffusion method was applied to evaluate the antibacterial activity of the plant extracts. The 70% EtOH extracts at 20 °C displayed significantly higher antibacterial activity against the foodborne pathogenic bacteria *S. aureus* and *P. aeruginosa* as compared to the 70% and 98% EtOH extracts at 30° C and 20° C, respectively. The medicinal plant exhibited satisfactory antioxidant potential and radical-scavenging activity.

B2. Yaneva Z., D. Ivanova, G. Beev and K. Besheva. 2020. Quantification of catechin in *Acacia catechu* extract by non-derivative, first derivative UV/Vis spectrophotometry and FT-IR spectroscopy, Bulgarian Chemical Communications, 52, 41 – 47. SJR₂₀₂₀ = 0,179 (Q4).

Целта на настоящото изследване беше да се определи количествено на катехин в изсушен чрез пулверизиране екстракт от *Acacia catechu*, чрез прилагане на непроизводна (ND), първа производна (FD) UV/Vis спектрофотометрия и FT-IR спектроскопия. Методологията на ND при pH = 7,9 се доказва като най-чувствителната, линейна, прецизна, проста и точна методика сред всички прилагани методи. Съдържанието на катехин в две серии от по 12 разтвора от екстракт на *Acacia catechu* (70% EtOH) съответно при pH = 4.0 и pH = 7.9, се определя чрез вече разработените UV/Vis ND методи. Статистическите анализи между експерименталните данни от двете серии, получени от двете техники, се оказаха статистически значими. Най-високото съдържание на катехин в неразредения етанолов екстракт на *Acacia catechu* е количествено определено като 169,88 mg/L при pH = 7,9 и 171,52 mg/L при pH = 4,0. Сравнителните анализи на FT-IR спектрите на чист катехин и екстракт от *Acacia catechu* в прахообразна форма и незначителните отклонения в ширината и интензитета на лентите, несъмнено доказаха високото съдържание на естествения антиоксидант в растителния екстракт. Последното заключение се подкрепя от установения значителен среден процент на възстановяване (97,17%) на катехин в суровия растителен екстракт.

The aim of the present study was to quantify catechin in spray-dried extract of *Acacia catechu* by applying non-derivative (ND), first derivative (FD) UV/Vis spectrophotometry and FT-IR spectroscopy. The ND methodology at pH = 7.9 demonstrated to be the most sensitive, linear, precise, simple and accurate among all applied methods. Catechin content in two series of 12 *Acacia catechu* extract solutions (70% EtOH) at pH = 4.0 and pH = 7.9, respectively, was determined by the developed UV/Vis ND methods. The statistical analyses between the experimental data sets obtained by both techniques proved to be statistically significant. The highest catechin content in the non-diluted ethanol *Acacia catechu* extract was quantified as 169.88 mg/L at pH = 7.9 and 171.52 mg/L at pH = 4.0. The comparative analyses of the FT-IR spectra of pure catechin and *Acacia catechu* extract in powdered form and the insignificant bands width and intensity deviations proved undoubtedly the high content of the natural antioxidant in the plant extract. The latter conclusion was sustained by the established significant average percent recovery (97.17%) of catechin in the raw plant extract.

B3. Simeonov, E., Yaneva, Z., Chlev, Ch. 2018. Kinetics of green solid-liquid extraction of useful compounds from plant materials - kinetics coefficients and modelling. *Green Processing and Synthesis*, **7**(1), 68-73. IF₂₀₁₈ = 1.128; Scimago Q2; Web of Science Q3; <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0179>

Разработен е математически модел за моделиране на екстракция от твърдо фаза. Изследвани са две системи Система I *Nicotiana tabacum L.*-вода и система II *Geranium sanguineum L.*-вода. Проучен е ефектът на скоростта на разбъркване по отношение на режима на процеса на екстракция, като граничните стойности на вътрешна дифузията за Система I и Система II бяха определени. Кинетиката на екстракция и за двете системи при определена технологични параметри (температура и хидромодул) беше експериментално изследвано. Стойностите на частния масопреносен коефициент, k , бяха определени чрез метод на редовен режим. Четири-параметричен емпиричен модел за предсказване на коефициента на ефективна дифузия, D_{eff} , беше също е представен. Адекватността на модела е верифициран с експерименталните данни и показва много добро съвпадение.

A mathematical model for modeling solid-liquid extraction from plants was developed. Two extraction systems, System I *Nicotiana tabacum L.*-water and System II *Geranium sanguineum L.*-water, were investigated. The effect of agitation rate on the mode of the extraction process was studied, as the limit values in the case of internal diffusion for System I and System II were determined. The kinetics of extraction for both systems at determined technological parameters (temperature and solid/liquid ratio) was experimentally investigated. The values of the partial mass transfer coefficient, k , were determined by the Regular regime method. A four-parameter empirical model for prediction of the effective diffusivity, D_{eff} , was also presented. The model adequacy is verified with the experimental data and shows very good coincidence.

B4. Yaneva Z., D. Ivanova and N. Popov, 2021. Clinoptilolite microparticles as carriers of catechin-rich *Acacia catechu* extracts: Microencapsulation and in vitro release study, *Molecules*, **26**(6), art. number 1655. IF₂₀₂₀ = 4.412 (Q2), SJR = 0,782 (Q1); DOI: 10.3390/molecules26061655; <https://www.mdpi.com/1420-3049/26/6/1655>.

Основната цел на настоящото изследване е да се анализира микрокапсулирането, капацитета на *in vitro* освобождаване и ефективността на богатият на катехин екстракт от *Acacia catechu* с помощта на микрочастици Clinosorbent-5 (CLS-5), чрез прилагане на задълбочени подробни анализи и математическо моделиране на енкапсулирането и кинетиката на *in vitro* освобождаване на полифенол-минералната композитна система. Енкапсулирането на биофлаванола и ефективността на неговото освобождаване върху/от минералната матрица бяха оценени чрез сорбционни експерименти и интерпретативно моделиране на експерименталните данни. Повърхностните и спектрални характеристики на естественото биоактивно вещество, както и на неорганичния микроносител са определени чрез Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) и чрез Ultraviolet/Visible (UV/Vis) спектрофотометрични анализи. Максималната степен на микрокапсулиране на катехин в кисела среда е 32%. Кинетичното проучване на *in vitro* освобождаването му в симулирана стомашна среда без ензими (pH = 1,2) потвърди 88% максимална ефективност на освобождаване, постигната след 24 часа. Профилът на *in vitro* освобождаване показва, че разработената микросистема биофлаванол/клиноптилолит осигурява продължително *in vitro* поведение на освобождаване на катехин, без първоначален ефект на взрив. Следователно резултатите от настоящото изследване са от съществено значение за дизайна и разработване на иновативни катехин-CLS-5 микроносителни системи за приложение в хуманната и ветеринарната медицина.

The main goal of the present study was to investigate the microencapsulation, in vitro release capacity and efficiency of catechin-rich *Acacia catechu* extract by Clinosorbent-5 (CLS-5) microparticles by in-depth detailed analyses and mathematical modelling of the encapsulation and in vitro release kinetics behaviour of the polyphenol-mineral composite system. The bioflavanol encapsulation and release efficiency on/from the mineral matrix were assessed by sorption experiments and interpretative modelling of the experimental data. The surface and spectral characteristics of the natural bioactive substance and the inorganic microcarrier were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Ultraviolet/Visible (UV/Vis) spectrophotometric analyses. The maximum extent of catechin microencapsulation in acidic medium was 32%. The in vitro release kinetics study in simulated enzyme-free gastric medium (pH = 1.2) approved 88% maximum release efficiency achieved after 24 h. The in vitro release profile displayed that the developed bioflavanol/clinoptilolite microcarrier system provided sustained catechin in vitro release behavior without an initial burst effect. Thus, the results from the present study are essential for the design and development of innovative catechin-CLS-5 microcarrier systems for application in human and veterinary medicine.

B5. Yaneva, Z., N. Georgieva, and A. Pavlov, A. 2016. Low-temperature plasma-modified zeolite vs. natural Bulgarian zeolite - comparative physicochemical, spectrophotochemical and Fourier Transform Infrared Spectroscopy studies. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 35(1), 97–105. IF₂₀₁₆ = 0.612; Scimago Q3; Web of Science Q4; <http://dx.doi.org/10.20450/mjcce.2016.850>.

В това изследване проучваме и сравняваме физикохимичните и морфологични свойства, както и сорбционния потенциал на естествен български зеолит (NBZ) и нискотемпературен плазмено-модифициран зеолит (LTPMZ). NBZ беше обработен с нискотемпературна дъгова плазма. Еволюирането на модификациите беше проследено с помощта на инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие (FTIR), ултравиолетово-видима спектрофотометрична (UV-VIS), физикохимични и сорбционни изследвания. Анализите с дигитален микроскоп доказаха, че кристалността, листовата структура и текстурните свойства на естествения материал не са повлияни значително от плазмената обработка. Сравнителните анализи на получените FTIR спектри показаха, че плазмената обработка причинява разпадане на силиксанови групи по повърхността на зеолита и предизвиква образуването на нови силианолови групи по ръбовете на минерала. Според UV/VIS и FTIR проучванията за сорбция на Rhodamine 6G (Rh6G), LTPMZ показва по-висок афинитет към катионното багрило в сравнение с NBZ. Това проучване показва, че нискотемпературни плазмени обработки могат да се използват за активиране на зеолити с цел приложениостта им в сферата на опазване на околната среда.

In this study, we investigate and compare the physicochemical and morphological properties, as well as the sorption potential, of a natural Bulgarian zeolite (NBZ) and a low-temperature plasmamodified zeolite (LTPMZ). The NBZ was treated with low-temperature arc plasma. The evolution of the modifications was followed using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), ultraviolet-visible spectrophotometric (UV-VIS), physicochemical and sorption studies. Digital microscope analyses proved that the crystallinity, sheet structure and textural properties of the natural material were not significantly affected by the plasma treatment. The comparative analyses of the obtained FTIR spectra showed that the plasma treatment caused the breakdown of siloxane groups at the clay surface and induced the formation of new silanol groups at the clay edges. According to the UV/VIS and FTIR studies of Rhodamine 6G (Rh6G) sorption, the LTPMZ displayed a higher affinity to the cationic dye compared to the NBZ. This study demonstrates that low-temperature plasma treatments could be used to activate zeolites for environmental applications.

B6. Yaneva, Z., N. Georgieva and M. Staleva. 2016. Development of D,L- α -tocopherol acetate/zeolite carrier system: equilibrium study. *Monatshfte fur Chemie*, **147(7), 1167–1175. IF₂₀₁₆ = 1.282; Scimago Q2; Web of Science Q3; <https://doi.org/10.1007/s00706-016-1714-x>.**

Широкото и ефективно биомедицинско приложение на зеолитните материали провокира през последните години развитието на нова тенденция в биомедицинските науки и инженерството, а именно разработването на иновативни системи за доставка на лекарства, базирани на зеолитни материали. Настоящото изследване анализира процес за разработване на нова система антиоксидант-носител, като се акцентира върху степента на енкапсулиране на D,L-а-токоферол ацетат в рамките на естествения зеолит и върху механизма на неговата сорбция при равновесни условия. Проведени са UV/Vis, FT-IR, SEM и потенциометрични анализи, за да се осигурят данни за спектралните, морфологични и физикохимични характеристики на нова D,L-а-токоферол ацетат/зеолитна пренасяща система. Експерименталните изотерми на сорбционното равновесие са описани с десет математически модела чрез нелинейни анализи. Изследван е ефектът на pH върху спектрите на абсорбция на D,L-а-токоферол ацетат и върху неговото адсорбционно поведение. Максималният постигнат равновесен сорбционен капацитет на зеолита спрямо антиоксиданта е $q_{\max} = 9,9 \mu\text{g}/\text{mg}$. Интегративните анализи на стойностите на коефициентите на корелация и функциите на грешка заедно с режима на експерименталната и моделната изотерми установиха, че моделите на Sips и Redhead най-добре представят равновесното сорбционно поведение на изследваната система.

The wide and efficient biomedical applications of zeolite materials provoked, in recent years, the development of a new trend in biomedical sciences and engineering, namely the development of innovative drugdelivery systems based on zeolite materials. The present study investigated a process for the development of a new antioxidant-carrier system, emphasizing on the extent of D,L-a-tocopherol acetate encapsulation in the framework of natural zeolite and on the mechanism of its sorption at equilibrium conditions. UV/Vis, FT-IR, SEM, and potentiometric analyses were conducted to provide data on the spectral, morphological, and physicochemical characteristics of a novel D,L-a-tocopherol acetate/zeolite carrier system. The experimental sorption equilibrium isotherms were described by ten mathematical models by means of non-linear analyses. The effect of pH on the absorption spectra of D,L-a-tocopherol acetate and on its adsorption behavior was studied. The maximum achieved equilibrium sorption capacity of zeolite toward the antioxidant was $q_{\max} = 9.9 \mu\text{g}/\text{mg}$. The integrative analyses of the values of the correlation coefficients and error functions together with the mode of the experimental and model isotherms established that Sips and Redhead models best represented the equilibrium sorption behavior of the studied system.

B7. Yaneva, Z.L., N. Georgieva, L. Bekirska and S. Lavrova, S. 2018. Drug mass transfer mechanism, thermodynamics, and in vitro release kinetics of antioxidant-encapsulated zeolite microparticles as a drug carrier system. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **32(3), 281–298. IF₂₀₁₈ = 0.859; Scimago Q2; Web of Science Q3; <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2018.1319>.**

Целта на настоящото изследване е да се разработи нова система за доставяне на лекарства витамин E-зеолит и да се изследва механизма на масопеноса на енкапсулирането и освобождаването на антиоксиданта върху/от минералната матрица чрез термодинамични и кинетични експерименти за сорбция/десорбция и математическо моделиране на експериментални данни. Повърхностните, морфологичните и спектралните характеристики на витамина и зеолита се определят чрез титруване на

Boehm, SEM, FTIR и UV/Vis спектрофотометрични анализи. Вътрешната дифузия не беше единствения скоростноопределящ механизъм, тъй като кинетичният модел от смесен порядък се характеризира с най-висок коефициент на регресия (R^2) и най-ниски стойности на грешките SSE, MSE, RMSE и AIC. Термодинамичното изследване потвърди ендотермичния характер на процеса на спонтанно капсулиране и повишената степен на произволност на граничната повърхност твърдо вещество-течност. Резултатите от *in vitro* освобождаването бяха най-добре моделирани с моделите с нулев порядък и сигмоидалния модел. Получените резултати са от съществено значение за разработването на иновативни системи носители на витамин Е за приложение в хуманната и ветеринарната медицина.

The aim of the present study was to develop a new vitamin E-zeolite drug carrier system, and investigate the mass transfer mechanism of the antioxidant encapsulation and release on/from the mineral matrix by thermodynamic and kinetics sorption/desorption experiments and mathematical modelling of the experimental data. The surface, morphological and spectral characteristics of the vitamin and the zeolite were determined by Boehm titration, SEM, FTIR and UV/Vis spectrophotometric analyses. Intraparticle diffusion was not the only rate-limiting mechanism, as the mixed-order kinetics model gave the highest regression coefficient (R^2) and lowest SSE, MSE, RMSE, and AIC values. The thermodynamic study confirmed the endothermic nature of the spontaneous encapsulation process and increased degrees of randomness at the solid-liquid interface. The *in vitro* release results were best modelled by the zero-order and sigmoidal models. The results obtained are essential for the development of innovative vitamin E-carriersystems for application in human and veterinary medicine.

B8. Yaneva, Z.L. 2019. Nonsteroidal anti-inflammatory drug solid-state microencapsulation on green activated carbon – Mass transfer and host-guest interactions. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, **33**(2), 249–269. IF₂₀₁₉ = 0.960; Scimago Q3; Web of Science Q3; <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2019.1656>.

Настоящото проучване изследва капацитета на „зелен“ активен въглен, получен от плодови костилки чрез парагазово активиране (ACSTA) като носител на нестероидното противовъзпалително лекарство средство (NSAID) ибупрофен (IBU) и оценява взаимодействията между преносителя и активната субстанция и масопреностните механизъм/и на микрокапсулиране на лекарството и *in vitro* процеси на освобождаване. Изследванията на масообмена очертават, че процесът на капсулиране на IBU върху ACSTA микрочастици се контролира предимно от вътрешна дифузия в частиците на твърдата фаза.

The present study investigated the drug-carrier capacity of green activated carbon derived from fruit stones by steam-gas activation (ACSTA) towards the nonsteroidal anti-inflammatory drug (NSAID) ibuprofen (IBU), and assessed the host-guest interactions and mass transfer mechanism/s of the drug microencapsulation and *in vitro* release processes. The mass transfer studies outlined that the process of IBU encapsulation on ACSTA microparticles was predominantly controlled by intraparticle solid phase diffusion.

B9. Yaneva Z., E.B. Simeonov and D.G. Ivanova. 2020. In vitro ultraviolet-B radiation mediated antioxidant response of Bulgarian Goldenrod (*Solidago virgaurea* L.) extract, *Bulgarian Chemical Communications*, **52**, 33-40. SJR₂₀₂₀ = 0,179 (Q4).

Увреждащото ултравиолетово В (UVB) лъчение е важна част от слънчевия електромагнитен спектър, чийто сезонни и дългосрочни нива вероятно ще останат повишени за десетилетия напред. Поради високата чувствителност на растенията към UVB радиация, те трябва да реагират бързо, за да намалят образуването на повърхността реактивни кислородни видове (ROS). Повишените нива на ROS на клетъчно ниво причиняват окисляване на протеини, липиди и други биомолекули, като по този начин застрашават функционалността и целостта на ензимите ситеми и клетъчни мембрани компоненти.

Настоящото проучване за първи път съобщава за радикал-улавящата, антиоксидант-защитната активност и стабилната структура на екстракта получен от *Solidago virgaurea* L. преди и след излагане на UVB радиация. Съставът на химически чистия (97 %) екстракт се установява в необработените и в третирани с UVB проби чрез RP-HPLC анализ. Чрез директна EPR спектроскопия се установиха единични симетрични EPR сигнали както в необработени проби ($g = 2,0043 \pm 0,0003$), така и в обработени с UVB проби ($g = 2,0054 \pm 0,0002$). Интензитета на EPR сигналите на двата екстракта показват възможно образуване на стабилни радикални структури. Трябва да се отбележи, че в екстракта са регистрирани стабилни радикални структури 2 и 6 месеца след UVB-индуцираното окисление. Освен това, както нетретирани, така и UVB-облъчените екстракти от *S. virgaurea* L. показаха добре изразени способности за улавяне на радикали и антиоксидантно-протективни свойства срещу реактивни видове като азотен оксид (NO), редуциращи агенти, неензимен 2,2-азинобис (ABTS•+) структури, супероксиден анион радикал и DPPH стабилни радикали. Настоящите резултати характеризират екстракта от *S. virgaurea* L. като обещаващ ROS-улавящ антиоксидант с UVB-защитни свойства и очертават бъдещата му приложимост за разработването на нови слънцезащитни медикаменти.

Damaging Ultraviolet B (UVB) radiation is an important part of the solar electromagnetic spectrum, which seasonal and long-term levels are likely to remain elevated for decades to come. Due to the high sensitivity of plants to UVB radiation, they need to react quickly to minimize surface reactive oxygen species (ROS) mediation. The increased levels of ROS, at cellular level, causes oxidation of proteins, lipids, and other biomolecules, thus jeopardizing enzymes and cell membranes functionality and integrity.

The present study for the first time reported the radical-scavenging, antioxidant-protective properties and stable structure of *Solidago virgaurea* L. extract before and after exposure to UVB radiation. The composition of the chemically pure (97 %) extract was established in the untreated and in the UVB-treated samples by RP-HPLC. By direct EPR spectroscopy, single symmetrical EPR signals were established in both untreated samples ($g = 2.0043 \pm 0.0003$) and UVB-treated samples ($g = 2.0054 \pm 0.0002$). The intensities of the EPR signals of both extracts demonstrated a possible formation of stable radical structures. It should be pointed out that stable radical structures were registered in the extract 2 and 6 months after the UVB-induced oxidation. Furthermore, both untreated and UVB-irradiated *S. virgaurea* L. extracts showed well-expressed radical-scavenging abilities and antioxidant-protective properties against reactive species such as nitric oxide (NO), reducing agents, non-enzymatic 2,2-azinobis (ABTS•+) structures, superoxide anion and DPPH stable radicals. The current results characterize the *S. virgaurea* L. extract as a promising ROS-scavenging antioxidant with UVB-protective properties, and outline its future applicability for the development of new photo-medications.

B10. Nikolova N., D. Ivanova, and **Z. Yaneva**. 2022. In vivo radioprotective potential of newly synthesized azomethine and styrylquinoline derivatives and a natural polyphenol: a preliminary study, *Life-Basel*, **12**(3), art. number 346. IF2020 = 3.817 (Q2); DOI: 10.3390/life12030346; <https://www.mdpi.com/2075-1729/12/3/346>.

Целта на настоящото изследване е да се анализира радиопротективната активност на силимарин, растителна субстанция с хепатопротективна активност, както и на четири новосинтезирани структурни производни на азометини на антранилова киселина и алкил-2-стирилхинолинова киселина и да се оцени влиянието на вида на разтворителя и на дозата на биоактивното съединение върху *in vivo* радиопротективният им потенциал. Плъхове от вида Wistar с тегло 110–120 g бяха използвани при *in vivo* експериментите. Петнадесет минути след *i.p.* инжектиране на съединенията, опитните животни бяха облъчени с 8 Gy. Резултатите показват, че съединението 2-[[[(3,5-дихидро-2-хидроксифенил)метил]амино]-бензоена киселина в доза от 60 mg/kg телесно тегло проявява най-висок радиопротективен ефект, докато естественият екстракт силимарин не проявяват радиопротективен потенциал, дори при високи дози.

The aim of the present study was to investigate the radioprotective activity of silymarin, a plant substance with hepatoprotective activity, of four newly synthesized structural derivatives of anthranilic acid azomethines, and alkyl-2-styrylquinolinic acid, as well as to establish and assess the influence of the solvent type and bioactive compound dose on the *in vivo* radioprotective potential of the natural and novel synthetic compounds. Male Wistar strain rats weighing 110–120 g were used for the *in vivo* experiments. Fifteen minutes after *i.p.* injection of the compounds, the experimental animals were irradiated by 8 Gy. Results indicate that the compound 2-[[[(3,5-dihydro-2-hydroxyphenyl)methylen] amino]-benzoic acid in a dose of 60 mg/kg body weight exhibited the highest radioprotective effect, whereas the natural extract silymarin did not manifest radioprotective potential, even in high doses.

- ❖ Резюмета на научни публикации, в издания реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни с научна информация (Web of Science и Scopus), отнасящи се към **група от показатели Г** от минималните национални и допълнителни изисквания към научната и преподавателската дейност на кандидатите за заемане на академична длъжност "професор".

(публикации **извън** дисертационен труд за придобиване на ОНС “доктор”)

G1. Yaneva, Z. And N. Georgieva. 2014. Study on the physical chemistry, equilibrium, and kinetic mechanism of Azure A biosorption by Zea mays biomass. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **35**(2), 193–204. IF₂₀₁₄ = 0.85; Scimago Q2; Web of Science Q4; <https://doi.org/10.1080/01932691.2013.780242>.

Изследван е механизмът на биосорбция на Azure A (AA) от биомасата Zea mays (ZMB). Химичната повърхност и морфологията бяха характеризирани с потенциометрично титруване, pH на нулев заряд, FTIR и микроскопски анализ. Данните за равновесието са моделирани чрез моделите на Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin и многослойни модели. Биосорбцията на AA е лимитирана главно от хемосорбция, но ролята на вътрешната дифузия не може да бъде пренебрегната. Интегративният анализ на изследванията на химичната повърхност/биосорбция показва, че хемосорбцията, йонният обмен, комплексообразуването и/или електростатичното привличане са включени по време на биосорбцията на AA. Максималният биосорбционен капацитет на ZMB (q 5,84 mg/g) е регистриран при pH 7,6.

The mechanism of Azure A (AA) biosorption by Zea mays biomass (ZMB) was studied. Surface chemistry and morphology were characterized by potentiometric titration, pH of zero charge, FTIR, and microscope analysis. The equilibrium data was modeled by Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin, and multilayer models. AA biosorption was mainly limited by chemisorption, but the role of intraparticle diffusion could not be

neglected. The integrative analysis of surface chemistry/biosorption studies showed that chemisorption, ion exchange, complexation, and/or electrostatic attraction were involved during AA biosorption. The maximum biosorption capacity of ZMB (q 5.84 mg/g) was registered at pH7.6.

Г2. Georgieva, N., **Z. Yaneva**, D. Dermendzhieva, 2017. Sorption equilibrium, thermodynamics and pH-indicator properties of cresyl violet dye/bentonite composite system. *Water Science and Technology*, **76**(5), 1065-1080. IF₂₀₁₇ = 1.247; Scimago Q2; Web of Science Q3.

Целите на настоящото изследване са да се разработи композитна система крезил виолет (CV)/бентонит, да се изследва равновесната сорбция на флуоресцентното багрило върху бентонит, да се определят характерните равновесни и термодинамични параметри на системата чрез подходящи емпирични изотермични модели и да се оценят pH-индикаторните свойства на багрилото. Характеристиките на абсорбция на CV разтворите бяха изследвани с UV/VIS спектрофотометър. Проведени бяха равновесни експерименти и експерименталните данни бяха моделирани чрез шест математически изотермични модела. Анализите на експерименталните данни показват, че бентонитът проявява значително висок капацитет – 169.92 mg/g, спрямо CV. Ефективността на енкапулирането е 85%. Моделите на Langmuir, Flory-Huggins и El-Awady най-добре представят експерименталните резултати. Адсорбцията на свободната енергия на Гибс (ΔG_0) е изчислена на базата на стойностите на равновесните коефициенти, определени от предложените модели. Стойностите на ΔG , определени от моделите на Langmuir, Temkin и Flory-Huggins, са в диапазона -20 до -40 kJ/mol, което показва, че процесът на адсорбция е спонтанен и хемисорбцията се осъществява поради споделяне на заряда или прехвърляне от молекулите на багрилото към повърхността на сорбента като координативна тип връзка. Изследванията на получените CV/бентонит хибридни системи за приложение като pH-маркери показаха задоволителни резултати.

The aim of the present study was to develop cresyl violet (CV)/bentonite composite system, to investigate the equilibrium sorption of the fluorescent dye on bentonite, to determine the characteristic equilibrium and thermodynamic parameters of the system by appropriate empirical isotherm models and to assess its pH-indicator properties. The absorption characteristics of CV solutions were investigated by UV/VIS spectrophotometer. Equilibrium experiments were conducted and the experimental data were modelled by six mathematical isotherm models. The analyses of the experimental data showed that bentonite exhibited significantly high capacity – 169.92 mg/g, towards CV. The encapsulation efficiency was 85%. The Langmuir, Flory-Huggins and El-Awady models best represented the experimental results. The free Gibbs energy of adsorption (ΔG_0) was calculated on the basis of the values of the equilibrium coefficients determined by the proposed models. The values of ΔG determined by the Langmuir, Temkin and Flory-Huggins models are within the range -20 to -40 kJ/mol, which indicates that the adsorption process is spontaneous and chemisorption takes place due to charge sharing or transfer from the dye molecules to the sorbent surface as a coordinate type of bond. The investigations of the obtained CV/bentonite hybrid systems for application as pH-markers showed satisfactory results.

Г3. Georgieva, N.V. and **Z.L.Yaneva**. 2017. Development of sensitive analytical (RP-HPLC-PDA, UV/VIS) method for the determination of n-isonicotinoyl-n'-(2-

fluorobenzal)hydrazone in aqueous phase. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, **51**(3), 239–244. IF₂₀₁₇ = 0.436; Scimago Q3; Web of Science Q4.

Стабилността и качеството на фармацевтичните субстанции се гарантират чрез системна оценка с помощта на различни аналитични техники. Биологично активните съединения запазват и проявяват максимална сила по време на срока им на годност. След изтичане на срока на годност на лекарството може да настъпи влошаване на качеството, намаляване на терапевтичната активност и повишена токсичност. Целта на настоящото изследване е да се разработи прост, бърз и възпроизводим аналитичен метод за определяне на N-изоникотиноил-N'-(2-флуоробензал)хидразон – синтезирано от нас халогенирано производно на изониазид с висока туберкулоstatic активност – във водна фаза, на базата на RP-HPLC-PDA и UV/VIS спектрофотометрични изследвания. Предложената процедура RP-HPLC-PDA се характеризира с кратко време на задържане (3,1 минути), висока прецизност (RSD < 3,52%) и добра линейност ($R^2 > 0,9941$). HPLC моделите показват добре разрешени пикове без смущения. Въпреки високата линейност ($R^2 = 0,9978$) на UV/VIS спектрофотометрията, по-високите стойности на LOQ и LOD показват непригодност на този метод за откриване и количествено определяне на N-изоникотиноил-N'-(2-флуоробензал)хидразон при ниски концентрации (< 10 µg/mL).

The stability and quality of pharmaceutical substances are assured by systematic evaluation using various analytical techniques. Biologically active compounds retain and exhibit maximum potency during their shelf life. Once the drug expiry period is crossed, deterioration, decrease of therapeutic activity, and increased toxicity can occur. The purpose of the present study was to develop a simple, rapid and reproducible analytical method for the determination of N-isonicotynoyl-N'-(2-fluorobenzal)hydrazone – a synthesized by us halogenated isoniazid derivative with high tuberculostatic activity – in aqueous phase, on the basis of RP-HPLC-PDA and UV/VIS spectrophotometry investigations. The proposed RP-HPLC-PDA procedure is characterized by short retention time (3.1 min), high precision (RSD < 3.52%), and good linearity ($R^2 > 0.9941$). HPLC patterns display well-resolved peaks without interference. Despite high linearity ($R^2 = 0.9978$) of the UV/VIS spectrophotometry, greater LOQ and LOD values indicated unsuitability of this method for the detection and quantification of N-isonicotynoyl-N'-(2-fluorobenzal)hydrazone at low concentrations (< 10 µg/mL).

Г4. Ivanova, D., Yaneva, Z., Lazarova, D. 2020. Investigation of anti-proliferative effects of natural products quercetin hydrate and catechin hydrate on leukemia lymphocytes. *Revista de Chimie*, **71**(11), 87–93. <https://doi.org/10.37358/RC.20.11.8377>.

Основният проблем на конвенционално прилаганата противотуморна терапия е липсата на селективност и индуцирането на вредни странични ефекти върху нормалните (неракови) клетки и тъкани. През последните години усилията са насочени към намиране на подходящ подход за селективно (таргетно) въздействие върху намаляване на жизнеспособността на раковите клетките. В тази връзка естествените билкови продукти представляват голям интерес поради ниската им цитотоксичност към нормалните клетки и тъкани и техния потенциал като добавки към конвенционалните химиотерапевтици. Добре известно е, че флавоноидите проявяват различни биологични активности, като антиоксидантно, антибактериално, противовъзпалително, антивирусно и противораково действие. В настоящото проучване са изследвани ефектите от ниски концентрации на кверцетин хидрат и катехин хидрат върху жизнеспособността на левкемични лимфоцити с цел изясняване на потенциала им за включване при синтезиране на нови биосъвместими нано-формулировки.

The major problem of conventional cancer therapy is lack of selectivity and induction of harmful side-effects on normal (healthy) cells and tissues. In the recent years, scientific efforts are focused to find a proper approach for highly selective influence on cell viability, as well as induction of cell death in cancer cells only. In this regard, natural herbal products are of great interest due to their low cytotoxicity to normal cells and tissues and their potential as supplements to conventional chemotherapeutics. It is well known that flavonoids exhibit various biological activities, such as anti-oxidative, anti-bacterial, anti-inflammatory, anti-viral and anti-cancer, and may play a role in cancer prevention. In the present study, the effects of low concentrations of quercetin hydrate and catechin hydrate on cell viability of leukemia lymphocytes were investigated, in order to provide an experimental basis for their future incorporation into newly-synthesized biocompatible nano-formulations.

Г5. Yaneva, Z. And N. Georgieva. 2017. A sensitive analytical (RP-HPLC-PDA, UV/VIS) method for the determination of newly synthesized N-isonicotinoyl-N'-(3-fluorobenzal)hydrazone (SH2) in aqueous phase. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, **62, 199–211. IF₂₀₁₇ = 0.305; Scimago Q4; Web of Science Q4; doi:10.24193/subbchem.2017.2.15**

Целта на настоящото изследване е да се разработи прост, бърз и възпроизводим аналитичен метод за определяне на N-изоникотиноил-N'-(3-флуоробензал)хидразон (SH2) - синтезирано от нас халогенирано производно на изониазид с висока туберкулоstaticна активност, във водна фаза, на базата на RP-HPLC-PDA и UV/VIS спектрофотометрични изследвания. Въпреки високата линейност (R^2 0,9984) на използвания UV/VIS спектрофотометричен метод, значително по-високите стойности на LOQ и LOD показват неговата непригодност за откриване и количествено определяне на ниски концентрации на низоникотиноил-N'-(3-флуоробензал)хидразон ($< 10 \mu\text{g/mL}$). Предложеният метод RP-HPLC-PDA с мобилна фаза ACN/фосфатен буфер (60:40, v/v) предлага кратко време на задържане (3,1 минути), висока прецизност (RSD 3,50 %) и линейност (R^2 0,9898). Той се характеризира със задоволителни стойности на LOD (0.346 $\mu\text{g/mL}$) и LOQ (1.05 $\mu\text{g/mL}$) и позволява качествено откриване на SH2 E/Z-изомер.

The purpose of the present study was to develop a simple, rapid and reproducible analytical method for the determination of N-isonicotinoyl-N'-(3-fluorobenzal)hydrazone (SH2) - a synthesized by us halogenated isoniazid derivative with high tuberculostatic activity, in aqueous phase, on the basis of RP-HPLC-PDA and UV/VIS spectrophotometric investigations. Despite of the high linearity (R^2 0.9984) of the UV/VIS spectrophotometric method applied, the significantly higher LOQ and LOD values indicated its unsuitability for detection and quantification of low Nisonicotinoyl-N'-(3-fluorobenzal)hydrazone concentrations ($< 10 \mu\text{g/mL}$). The proposed RP-HPLC-PDA method with mobile phase ACN/phosphate buffer (60:40, v/v) offered short retention time (3.1 min), high precision (RSD 3.50 %) and linearity (R^2 0.9898). It characterized with satisfactory LOD (0.346 $\mu\text{g/mL}$) and LOQ (1.05 $\mu\text{g/mL}$) values and allowed the qualitative detection of SH2 E/Z-isomer.

Г6. Georgieva, N., Z. Yaneva and N. Nikolova. 2017. Direct Red 28 adsorption on Amosil and Avena sativa L.: Mass transfer and kinetics modelling on the solid/solution interface. *Journal of Solution Chemistry*, **46(9-10), 1723–1740. IF₂₀₁₇ = 1.401; Scimago Q3; Web of Science Q4; doi: 10.1007/s10953-017-0633-8.**

Кинетиката на адсорбция е ключов въпрос за успешния избор на сорбент и правилното проектиране на системи за адсорбция с разбъркване и с фиксиран слой. Целта на настоящото изследване е да се определят кинетиката, масопреноса и коефициентите на дифузия и да се установят скоростоопределящия/ите механизъм/и по време на директна адсорбция на Red 28 върху биомаса на Amosil и *Avena sativa L.* Към експерименталните данни бяха приложени пет кинетични модела (псевдо-втори порядък, Blanchard, Avrami, Ritchie и степенна функция) и четири математически масопреносни модела (външна дифузия, филмова дифузия, дифузия върху частици, вътрешна дифузия). За да се потвърди най-подходящият(ите) модел(и), бяха проведени анализи на грешки. Интегративните сравнителни анализи на стойностите на прогнозираните параметри на модела, коефициенти и функции на грешката установиха, че моделът на вътрешна дифузия най-добре представя експерименталните резултати на сорбцията на багрилото върху изсушена биомаса на *A. sativa L.*, отколкото за системата Direct Red 28/Amosil, кинетичното поведение е най-добре описано или от псевдо-втория модел, или от модела на Blanchard. Ефективният коефициент на вътрешна дифузия на Boyd (D_i), характеризиращ сорбцията на багрилото върху Amosil, е значително по-нисък от този за системата Direct Red 28/*A. sativa L.* биомаса. Ниските стойности на числото на Bi ($Bi \setminus 0.5$) предполагат, че съпротивлението на масопреноса и за двете системи е концентрирано на повърхността течност/твърда фаза.

Adsorption kinetics is a key issue for successful sorbent selection and the proper design of batch and fixed-bed adsorption systems. The aim of the present study was to determine the kinetics, mass transfer and diffusion coefficients and to establish the ratecontrolling mechanism/s during Direct Red 28 adsorption on Amosil and *Avena sativa L.* biomass. Five kinetic models (pseudo-second order, Blanchard, Avrami, Ritchie and power function) and and four mass transfer (external diffusion, film diffusion, particle diffusion, intraparticle diffusion) mathematical models were applied to the experimental data. To confirm the best-fitting model(s), error analyses were conducted. The integrative comparative analyses of the values of the predicted model parameters, coefficients and error functions established that the intraparticle diffusion model best represented the experimental results of the dye sorption on dried *A. sativa L.* biomass, while for the Direct Red 28/Amosil system, the kinetic behavior is the best described by either the pseudo-second or Blanchard's model. Boyd's effective intraparticle diffusion coefficient (D_i), characterizing the dye sorption on Amosil, is significantly lower than that for the system Direct Red 28/*A. sativa L.* biomass. The low values of the B_i number ($B_i \setminus 0.5$) suggests that the mass transfer resistance, for both systems, is concentrated at the fluid/solid phase surface.

Г7. Simeonov, E., **Z. Yaneva** and C. Chilev. 2017. Investigation of the mechanism and kinetics of extraction from plant materials. *Bulgarian Chemical Communications*, **49**(2), 399-409. IF₂₀₁₇ = 0.242; Scimago Q4; Web of Science Q4; <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000404947100015>

Проведено е цялостно системно изследване на механизма на твърдо-течно извличане на ценни компоненти от растителни материали. Извършени са експериментални серии за извличане на флавоноиди от корени на червен здравец - *Geranium Sanguineum L.* (екстрагент 70% C₂H₅OH), и на тютюнев бетон от тютюневи листа - *Nicotiana tabacum L.* (екстрагент H₂O). Проведени са параметрични изследвания на ефекта на размера на твърдата фаза ($R = 0,2 \times 10^{-3} \div 1,2 \times 10^{-3}$ m), ефективен коефициент на дифузия ($D_{eff} = 10^{-10} \div 10^{-12}$ m²s⁻¹), частен коефициент на масопренос ($k = 10^{-5} \div 10^{-7}$ ms⁻¹), температура ($T = 20 \div 60$ °C) и хидромул ($\xi = 0.01 \div 0.03$ m³kg⁻¹), върху промените в концентрацията твърдо/течно вещество. Установена е значима корелация между експерименталните данни и стойностите на модела

A comprehensive systematic study on the mechanism of solid-liquid extraction of valuable components from plant materials was conducted. Experimental series of extraction of flavonoids from red geranium roots - *Geranium Sanguineum L.* (extractant 70% C₂H₅OH), and of tobacco concrete from tobacco leaves - *Nicotiana tabacum L.* (extractant H₂O), were done. Parametric investigations of the effect of: solid phase size ($R = 0.2 \times 10^{-3} \div 1.2 \times 10^{-3}$ m), effective diffusion coefficient ($D_{eff} = 10^{-10} \div 10^{-12}$ m²s⁻¹), partial mass transfer coefficient ($k = 10^{-5} \div 10^{-7}$ ms⁻¹), temperature ($T = 20 \div 60$ °C) and liquid/solid ratio ($\xi = 0.01 \div 0.03$ m³kg⁻¹), on the changes in the solid/liquid concentration were done. Significant correlation between the experimental data and the model values is established.

Г8. Lavrova-Popova, S.I., **Z.L. Yaneva**, G.I. Hlebarov and B.K. Koumanova. 2018. Study on copper ions adsorption from aqueous solution by Emeraldine. *Bulgarian Chemical Communications*, **50**(2), 274–278. SJR₂₀₁₈ = 0.137; Scimago Q4

Обсъжда се влиянието на синтезирания *in situ* емералдин (сол и основа) върху отстраняването на медни йони от водната среда. Изследвани са физикохимични параметри като начална концентрация на медни йони, дозировка на емералдин и време на контакт между адсорбента и Cu(II) йони във воден разтвор. Направена е оценка на равновесието и кинетиката на сорбция на медни йони. Експерименталните резултати са съобразени с изотермите на Langmuir, Freundlich, Toth и Baudu. Установено е, че изотермите на Toth и Baudu са подходящи за случая на емералдинова сол. Моделът на Langmuir даде задоволителна корелация с експерименталните резултати само в диапазона на ниски концентрации на сорбция на медни йони, използвайки емералдинова основа. Максималният сорбционен капацитет на емералдинова основа при 50 mg.dm⁻³ начална концентрация на медни йони (q_e^{max} 7.5 mg.g⁻¹) е по-висок от този на емералдинова сол. Вероятно механизмът на сорбция на медни йони включва физична сорбция, хемисорбция, както и вътрешна дифузия през по-късните етапи на процеса.

The influence of *in situ* synthesized emeraldine (salt and base) on the removal of copper ions from aqueous media is discussed. Physicochemical parameters such as initial copper ion concentration, emeraldine dosage and contact time between adsorbent and Cu(II) ions in aqueous solution were studied. An assessment of the equilibrium and the kinetics of sorption of copper ions was made. The experimental results were fitted to the isotherms of Langmuir, Freundlich, Toth and Baudu. It was established that the Toth and Baudu isotherms are suitable for the case of emeraldine salt. The Langmuir model gave satisfactory correlation with the experimental results only in the low concentration range of copper ion sorption using emeraldine base. The maximum sorption capacity of emeraldine base at 50 mg.dm⁻³ initial copper ions concentration (q_e^{max} 7.5 mg.g⁻¹) was higher than that of the emeraldine salt. Probably, the mechanism of copper ions sorption includes physisorption, chemisorptions, as well as intraparticle diffusion during the later stages of the process.

Г9. Lavrova-Popova, S. and **Z. Yaneva**, 2018. Binary adsorption of copper and sulfates on barium-modified clinoptilolite. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **53**(4), 647–656. SJR₂₀₁₈ = 0.259; Scimago Q2.

Изследвана е бинарната адсорбция на медни катиони и сулфатни аниони от повърхностно модифициран естествен клиноптилолит. Ефективността на адсорбента е изследвана с помощта на техника на периодична адсорбция при различни експериментални условия чрез различни параметри като начална

концентрация на йони във водния разтвор, маса на клиноптилолит и време на контакт. Направена е оценка на равновесието и кинетиката на сорбция на медни и сулфатни йони. Експерименталните резултати бяха моделирани чрез изотермите на Freundlich, Baudu и многослойните изотерми. Установено е, че изотермата на Baudu най-добре описва бинарното отстраняване на Cu^{2+} и SO_4^{2-} чрез модифициран клиноптилолит с вградени бариеви йони на повърхността му (CLIBa). Преди модификацията на клиноптилолит (CLI), отстраняването, както на медни, така и на сулфатни йони е най-добре описано от Baudu и съответно от многослойни изотерми. Отстраняването на Cu^{2+} вероятно се дължи на физиосорбция, докато това на SO_4^{2-} - на поне два различни по природа механизма - комплексобразуване и адсорбция. Ва-модификацията на естествения клиноптилолит доведе до 1,1 пъти намаление и 4,8 пъти увеличение на ефективността на отстраняване на медните катиони и сулфатните аниони. Кинетиката на адсорбцията на Cu^{2+} и SO_4^{2-} върху модифициран клиноптилолит следва псевдомодел от втори ред, който предполага, че и двата йона са адсорбирани върху повърхността на CLIBa чрез химическо взаимодействие и механизми на вътрешна дифузия.

The binary adsorption of copper cations and sulfate anions by surface modified natural clinoptilolite was investigated. The efficiency of the adsorbent was studied using batch adsorption technique under different experimental conditions by varying parameters such as initial ions concentration in the aqueous solution, clinoptilolite mass and contact time. An assessment of the equilibrium and the kinetics of copper and sulfates ions sorption was made. The experimental results were fitted to the Freundlich, Baudu, and the Multilayer isotherms. It was established that the Baudu isotherm best describe the binary removal of Cu^{2+} and SO_4^{2-} by modified clinoptilolite with incorporated barium ions on its surface (CLIBa). Before the clinoptilolite modification (CLI), the removal of both copper and sulfate ions was best described by Baudu and Multilayer isotherms, respectively. The removal of Cu^{2+} is probably due to physiosorption, while that of SO_4^{2-} - to at least two different in nature mechanisms - complexation and adsorption. The Ba-modification of the natural clinoptilolite led to a 1.1 times decrease and 4.8 times increase of the copper and sulfate removal efficiency. The kinetics of Cu^{2+} and SO_4^{2-} adsorption onto modified clinoptilolite followed pseudo second-order model which suggests that both ions were adsorbed on the CLIBa surface via chemical interaction and intraparticle diffusion mechanisms.

F10. Tzanova M., V. Atanasov, **Z. Yaneva**, D. Ivanova, T. Dinev, 2020. Selectivity of current extraction techniques for flavonoids from plant materials, *Processes*, **8**, 1222, 1-30, IF₂₀₂₀ = 2.847 (Q3), SJR = 0,414 (Q2); <https://doi.org/10.3390/pr8101222>

Флавоноидите имат широк спектър от установени положителни ефекти върху здравето на хората и животните. Те намират приложение в медицината за терапия на заболявания и химиопрофилактика, откъдето интересът към тях се увеличава. Освен това се използват в хранителната и козметичната промишленост като пигменти и биоконсерванти. Растенията са неизчерпаем източник на флавоноиди. Най-важната стъпка от преработката на растителна суровина е екстракцията и изолирането на целевите съединения. Качеството на екстракта и ефективността на процедурата се влияят от няколко фактора: растителен материал и подготовка на пробите за предварително извличане, вид разтворител, техника на екстракция, физикохимични условия и т.н. Настоящият преглед обсъжда общите проблеми и ключовите предизвикателства на екстракционните процедури и различните механизми за селективно извличане на флавоноиди от различни растителни източници. В обобщение, няма универсален метод на екстракция и всяка оптимизирана процедура е индивидуална за съответните растения. За да бъде селективна техниката на екстракция, тя трябва да комбинира оптимален разтворител или смес от разтворители с подходяща техника. Не на последно място, оптимизацията му е важна за различни приложения. Освен това, когато

избраният метод трябва да бъде стандартизиран, той трябва да постигне приемлива степен на повторяемост и възпроизводимост.

Flavonoids have a broad spectrum of established positive effects on human and animal health. They find an application in medicine for disease therapy and chemoprevention, whence the interest in flavonoids increases. In addition, they are used in food and cosmetic industries as pigments and biopreservatives. Plants are an inexhaustible source of flavonoids. The most important step of plant raw material processing is extraction and isolation of target compounds. The quality of an extract and efficiency of a procedure are influenced by several factors: Plant material and pre-extracting sample preparation, type of solvent, extraction technique, physicochemical conditions, etc. The present overview discusses the common problems and key challenges of the extraction procedures and the different mechanisms for selective extraction of flavonoids from different plant sources. In summary, there is no universal extraction method and each optimized procedure is individual for the respective plants. For an extraction technique to be selective, it must combine an optimal solvent or mixture of solvents with an appropriate technique. Last but not least, its optimization is important for a variety of applications. Moreover, when the selected method needs to be standardized, it must achieve acceptable degree of repeatability and reproducibility.

Г11. Ivanova D. and Z. Yaneva. 2020. Antioxidant properties and redox-modulating activity of chitosan and its derivatives: biomaterials with application in cancer therapy, *BioResearch Open Access*, vol. 9(1), 64–72, SJR₂₀₂₀ = 0,457 (Q3); DOI: 10.1089/biores.2019.0028; <https://www.liebertpub.com/doi/10.1089/biores.2019.0028>

Много проучвания показват, че метабилозата на митохондриите има основна роля при възникването на канцерогенезата, поради повишаване на нивата на образуване на реактивни кислородни видове (ROS), които повлияват във всички етапи на онкогенната трансформация и прогресия на злокачественото заболяване. Общоприето е схващането, че противораковият ефект на конвенционалните химеотарепевтици се дължи на предизвикване на оксидативен стрес и повишаване на вътреклетъчни нива на ROS, които променят редокс-хомеостазата в раковите клетки. От друга страна, увреждащите странични ефекти от конвенционалните химеотерапевтици се дължат и на повишено производство на ROS и нарушаване на редокс-хомеостазата в нормалните клетки и тъкани. Поради това се наблюдава нарастващ интерес към използването на естествените съединения от различни източници, притежаващи антиоксидантна активност, които биха могли да повлияят по различен начин върху редокс-състоянието на раковите клетки и на нормалните клетки и могат да предотвратят увреждане предизвикано от иницираните окислителни реакции. Известно е, че хитозанът проявява голямо разнообразие от биологично-активно действие, включително биоразградимост, биосъвместимост и има по-малко токсична природа. Поради своите антиоксидантни, антибактериални, противоракови, противовъзпалителни и имуностимулиращи действия, биополимерът се използва в голямо разнообразие от фармацевтични, биомедицински, хранително-вкусови, здравни и селскостопански сектори и е класифициран като нов физиологичен биоактивен материал.

Many studies have shown that mitochondrial metabolism has a fundamental role in induction of carcinogenesis due to the influence of increased levels of reactive oxygen species (ROS) generation in all steps of oncogene transformation and cancer progression. It is widely accepted that the anticancer effect of conventional anticancer drugs is due to induction of oxidative stress and elevated intracellular levels of ROS, which alter the redox homeostasis of cancer cells. On the other hand, the harmful side effects of conventional anticancer chemotherapeutics are also due to increased production of ROS and disruption of redox homeostasis

of normal cells and tissues. Therefore, there is a growing interest toward the development of natural antioxidant compounds from various sources, which could impact the redox state of cancer and normal cells by different pathways and could prevent damage from oxidant-mediated reactions. It is known that chitosan exhibits versatile biological properties, including biodegradability, biocompatibility, and a less toxic nature. Because of its antioxidant, antibacterial, anticancer, anti-inflammatory, and immunostimulatory activities, the biopolymer has been used in a wide variety of pharmaceutical, biomedical, food industry, health, and agricultural applications and has been classified as a new physiologically bioactive material.

G12. Yaneva Z., D. Ivanova, N. Nikolova and M. Tzanova. 2020. The 21st century revival of chitosan in service to bio-organic chemistry, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 34(1), 221 – 237. IF₂₀₂₀ = 1.632 (Q4), SJR = 0,417 (Q3); <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/13102818.2020.1731333>

Дизайнът и синтезът на биополимерни нано- и микроформулировки са нова тенденция с нарастващ приоритет в научните изследвания и разработки в областта на биомедицината, биоорганичната/медицинска химия, фармацевтика, агрохимия и хранително-вкусова промишленост. Това включва огромно разнообразие от подобрени и новоразработени аналитични и физико-химични техники за „безвреден“ и ефективен синтез. Обхватът на настоящия преглед е да подчертаят последните постижения в методите за проектиране на нови хитозанови микро- и нано-носители и транспортери. Специален акцентът е поставен върху техните функционалности и капацитет за инкапсулиране на естествени биоактивни съединения, както и тяхното контролирано *in vitro/in vivo* освобождаване в различни биологични/физиологични среди. Прогнозите за прилагането на хитозанови формулировки и хибридни системи на базата на хитозан са за прогресивно нарастване, като познанията относно техните физични, химични и биологични свойства непрекъснато се разширяват. По този начин този преглед предлага обективна оценка относно капацитета, приложимостта и гъвкавостта на новоразработените хибридни системи, базирани на хитозан. Един детайлен интегративен подход, който включва иновативните научни постижения, базирани върху сложни нови, прецизни и надеждни аналитични процедури и методи за качествени и количествени морфологични, структурни, спектрални, химични и биохимични анализи на биопрекурсори, при които проектираните хитозановите микто/нано-хибридни системи могат да се прилагат. Устойчивите познания относно механизма и методите за инкапсулиране на естествени биоактивни вещества и тяхното *in vitro/in vivo* освобождаването също се разглежда и обсъжда.

The design and synthesis of biopolymer nano- and micro-formulations are a new trend with growing priority in scientific research and development in the fields of biomedicine, bioorganic/medicinal chemistry, pharmaceuticals, agrochemistry and food industry. This incorporates a vast variety of improved and newly-developed analytical and physico-chemical techniques for „green“ and efficient synthesis. The scope of the present review was to outline the recent advances in the methods for design of novel chitosan micro- and nano-carriers and transporters. Special emphasis is laid on their functionalities and capacity for encapsulation of natural bioactive compounds and controlled *in vitro/in vivo* release in various biological/physiological media. Expectations for the application of chitosan formulations and chitosan-based hybrid systems are progressively increasing as the knowledge regarding their physical, chemical and biological properties constantly expands. Thus, this review proposes insights on the objective assessment of the capacity, applicability and versatility of newly-designed chitosan-based hybrid systems. A detailed integrative approach, which incorporates the innovative scientific achievements based on complex novel, precise and reliable analytical procedures and methods for qualitative and quantitative morphological, structural, spectral, chemical and biochemical analyses

of the bioprecursors and the designed chitosan-carrier micro/nano-hybrid systems, is applied. Sustainable knowledge on the mechanism and methods of natural bioactive substances encapsulation and *in vitro/in vivo* release is reviewed and discussed.

Г13. Yaneva Z. and D. Ivanova. 2021. Catechins within the biopolymer matrix-design concepts and bioactivity prospects, *Antioxidants*, 9(12), art. number 1180. IF₂₀₂₀ = 6.313 (Q1), SJR = 1,067 (Q2); DOI: 10.3390/antiox9121180; <https://www.mdpi.com/2076-3921/9/12/1180>

Епидемиологични проучвания и клинични изпитвания предполагат, че екстрактите от катехини сами по себе си не могат да осигурят достатъчно ниво на биоактивност и обещаващи терапевтични ефекти за постигане на ползи за здравето поради редица ограничения, свързани с лоша орална абсорбция, ограничена бионаличност, чувствителност към окисляване и т.н. Съвременни научни изследвания съобщават за множество техники за проектиране на микро- и нано-био-доставящи системи като нови и обещаващи стратегии за преодоляване на тези препятствия и за повишаване на терапевтичната активност на катехините. Обективната оценка на ползите от тях обаче изисква критична сравнителна оценка на предимствата и недостатъците на проектираните системи катехини-бионосители, тяхната биологична активност и административни аспекти по отношение на безопасността. В това отношение настоящият преглед обективно очертава, сравнява и оценява последните постижения, свързани с новоразработените дизайнерски концепции за енкапсулиране на катехините в различни биополимерни носители и тяхното поведение при освобождаване, със специален акцент върху специфичните физиологични биофункционалности на иновативни биофлавоноид/биополимер системи за доставка.

Epidemiological studies and clinical investigations proposed that catechins extracts alone may not provide a sufficient level of bioactivities and promising therapeutic effects to achieve health benefits due to a number of constraints related to poor oral absorption, limited bioavailability, sensitivity to oxidation, etc. Modern scientific studies have reported numerous techniques for the design of micro- and nano-bio-delivery systems as novel and promising strategies to overcome these obstacles and to enhance catechins' therapeutic activity. The objective assessment of their benefits, however, requires a critical comparative estimation of the advantages and disadvantages of the designed catechins-biocarrier systems, their biological activities and safety administration aspects. In this respect, the present review objectively outlines, compares and assesses the recent advances related to newly developed design concepts of catechins' encapsulation into various biopolymer carriers and their release behaviour, with a special emphasis on the specific physiological biofunctionalities of the innovative bioflavonoid/biopolymer delivery systems.

Г14. Ivanova D., Z. Yaneva, R. Bakalova, S. Semkova and Zh. Zhelev. 2021. The antimalaria drug artemisinin displays strong cytotoxic effect on leukaemia lymphocytes in combination with vitamin C and pro-vitamin K3. *Bulgarian Journal of Veterinary Medicine*, 24(4), 533 – 543, SJR₂₀₂₀ = 0,211 (Q3); DOI: 10.15547/bjvm.2019-0134; <http://www.unisz.bg/bjvm/BJVM%20December%202021%20p.533-543.pdf>

Това проучване изследва противораковия ефект на противопаразитното лекарствено средство артемизинин, в комбинация с два редокс модулятора: витамин С и провитамин К3 (С/К3). Експериментите са проведени върху левкемични лимфоцити, Jurkat клетъчна линия. Клетките бяха третирани с

артемизинин, или с витамините С/К3 самостоятелно, както и в комбинации от трите съединения. Клетъчната пролиферация и жизнеспособност бяха анализирани чрез метода на трипаново синьо и автоматично преброяване на клетките. Резултатите показват, че артемизинин ($>10 \mu\text{M}$) потиска клетъчната пролиферация, но не предизвиква клетъчна смърт до концентрация $500 \mu\text{M}$. Противопаразитното лекарство демонстрира ясно изразен цитостатичен ефект при концентрации в диапазона от $250 \mu\text{M}$ – $500 \mu\text{M}$ – клетките не се размножават, но са все още живи. Комбинацията от витамините С/К3 ($200:2$, $300:3 \mu\text{M}/\mu\text{M}$), приложени самостоятелно, не повлияват клетъчната пролиферация и жизнеспособност. Витамините С/К3 в концентрационно съотношение $500:5 (\mu\text{M}/\mu\text{M})$ намаляват активността на клетъчната пролиферация с $\sim 10\%$. Тройната комбинация от артемизинин/ витамин С/провитамин К3 проявява синергични антипролиферативни ефекти при всички анализирани концентрационни съотношения. Този синергичен ефект се усилва с повишаване на концентрацията на витамините С/К3. Въз основа на литературни данни се предполага, че антипролиферативният ефект на тройната комбинация е медиран от промени в редокс-хомеостаза на раковите клетки. Редокс системата С/К3 вероятно действа върху митохондриалната активност на раковите клетки и повишава производството на супероксид анион радикал, както и активира проапоптотични сигнални пътища, специфични за раковите клетки. Но от друга страна, артемизинин може да доведе до образуване на хидроксилни радикали в резултат на активиране на реакциите на Фентън, както и изчерпване на вътреклетъчните редуциращи еквиваленти. Комбинацията от двата редокс механизма водят до активиране на сигнални пътища за индуциране на смърт при ракови клетки.

This study investigated the anticancer effect of the anti-parasitic drug artemisinin in combination with two redox modulators: vitamin C and pro-vitamin K3 (C/K3) The experiments were conducted on leukaemia cells Jurkat. Cells were treated with either artemisinin or C/K3 alone and with all three compounds. Cell proliferation and viability were analysed using trypan blue staining and automated cell counting. The results showed that artemisinin ($>10 \mu\text{M}$) suppressed cell proliferation activity, but did not induce cell death up to $500 \mu\text{M}$. The drug demonstrated a clear cytostatic effect at concentrations $250 \mu\text{M}$ - $500 \mu\text{M}$ – Jurkat cells did not proliferate, but were alive. The combination C/K3 ($200:2$, $300:3 \mu\text{M}/\mu\text{M}$) applied alone did not affect cell proliferation and viability. Vitamins C/K3 in concentration ratio $500:5 (\mu\text{M}/\mu\text{M})$ decreased cell proliferation activity by $\sim 10\%$. The triple combination artemisinin/C/K3 manifested synergistic anti-proliferative effects at all concentration ratios analysed. This synergistic effect increased with increasing C/K3 concentration. Based on literature data, it was assumed that the anti-proliferative effect of the triple combination was mediated by changes in the redox-homeostasis of cancer cells. The C/K3 redox system likely acted on cancer mitochondria and increased superoxide production and activation of pro-apoptotic signals, specific for cancer cells. On the other hand, artemisinin could generate hydroxyl radicals as a result of activation of Fenton reactions, depleting intracellular reducing equivalents. Both redox mechanisms lead to activation of signal pathways for induction of cancer cell death.

G15. Ivanova D., Z. Zhelev, G. Zlateva, D. Lazarova, **Z. Yaneva**, R. Panovska, I. Aoki, R. Bakalova. 2022. Effect of alpha-tocopheryl succinate on the cytotoxicity of anticancer drugs towards leukemia lymphocytes, *Anticancer Res.*, 42(1), 547 – 554, IF₂₀₂₀ = 2.480 (Q4), SJR = 0,735 (Q2); <https://doi.org/10.21873/anticancer.15512>

Цел: Това проучване анализира ефекта на α -токоферил сукцинат (α -TS) върху редокс-състоянието на левкемични и нормални лимфоцити, както и тяхната чувствителност към петнадесет противоракови лекарствени средства.

Материали и методи: Жизнеспособността на клетките беше анализирана чрез автоматизирано преброяване на живи и мъртви клетки и метода за оцветяване с трипаново синьо. Апоптозата се анализира чрез FITC-Annexin V тест. Оксидативният стрес се оценява чрез измерване на вътреклетъчните нива на реактивни кислородни видове (ROS) и протеин-карбонилни продукти.

Резултати: повечето от комбинациите (α -TS плюс химеотерапевтик) проявяват адитивен или антагонистичен ефект върху пролифериращата способност и жизнеспособността на левкемични лимфоцити. α -TS в комбинация с барасертиб, бортезомиб или лонафарниб показват силно изразена синергична цитотоксичност, която е най-добре изразена при случая с барасертиб. Този ефект беше придружен с впечатляваща индукция на апоптоза, както и с повишено образуване на ROS, но с незначителни промени в нивата на протеин-карбонилни продукти. Комбинацията от α -TS плюс барасертиб не променя жизнеспособността на нормални лимфоцити и не предизвиква оксидативен стрес и апоптоза в тези клетки.

Заключение: α -TS може да бъде обещаващ адювант в противораковата терапия, след първоначалното лечение на злокачественото заболяване, особено при остра лимфобластна левкемия, тъй като спомага за намаляване на терапевтичните дози на барасертиб, бортезомиб и лонафарниб, увеличавайки техната ефективност и минимизиране на техните странични ефекти.

Background/Aim: This study analysed the effect of α -tocopheryl succinate (α -TS) on the redox-state of leukemia and normal lymphocytes, as well as their sensitization to fifteen anticancer drugs.

Materials and Methods: Cell viability was analyzed by trypan blue staining and automated counting of live and dead cells. Apoptosis was analyzed by FITC-Annexin V test. Oxidative stress was evaluated by the intracellular levels of reactive oxygen species (ROS) and protein-carbonyl products.

Results: Most combinations (α -TS plus anticancer drug) exerted additive or antagonistic effects on the proliferation and viability of leukemia lymphocytes. α -TS combined with barasertib, bortezomib or lonafarnib showed a strong synergistic cytotoxic effect, which was best expressed in the case of barasertib. It was accompanied by impressive induction of apoptosis and increased production of ROS, but insignificant changes in protein-carbonyl levels. α -TS plus barasertib did not alter the viability and did not induce oxidative stress and apoptosis in normal lymphocytes.

Conclusion: α -TS could be a promising adjuvant in second-line anticancer therapy, particularly in acute lymphoblastic leukemia, to reduce the therapeutic doses of barasertib, bortezomib, and lonafarnib, increasing their effectiveness and minimizing their side effects.

G16. Yaneva Z., D. Ivanova, N. Nikolova and M. Toneva. 2022. Organic dyes in contemporary medicinal chemistry and biomedicine. I. From the chromophore to the bioimaging/bioassay agent, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, **36(1), 1 – 14. IF₂₀₂₀ = 1.632 (Q4), SJR = 0,417 (Q3).**

Настоящият преглед беше провокиран от изискването за цялостен преглед на последните научни постижения, разкриващи нови хоризонти за съвременните приложения на органични багрила в услуга на модерната медицинска химия, фармация и биомедицина. Прегледът очертава основните структурни характеристики, физикохимичните свойства и биологичната активност на различни семейства багрила и предлага модифицирани класификации на багрилата според техните структурни характеристики и биоорганични функционалности, обслужващи нуждите на съвременната аналитична химия и биохимия. Основна част от прегледа се фокусира върху предимствата и недостатъците при използването на багрила като вектори в биоаналитичните анализи. Последното се основава на сравнителни анализи на ограниченията на някои широко прилагани класически методологии срещу предимствата и резултатите

от приложението на новоразработени багрилни молекули в съвременните техники за биоанализи, базирани на багрила.

The present review was provoked by the demand of a comprehensive overview on the recent scientific achievements revealing new horizons for advanced applications of organic dyes in service of contemporary medicinal chemistry, pharmacy and biomedicine. The review outlines the basic structural characteristics, physicochemical properties and biological activity of various dye families and suggests modified classifications of dyes according to their structural moieties and bioorganic functionalities serving the necessities of modern analytical chemistry and biochemistry. A major part of the review focuses on the pros and cons of the use of dyes as vectors in bioanalytic assays. The latter is based on comparative analyses of the limitations of some widely applied classical methodologies vs. the advantages and outcomes of the application of newly-designed dye molecules in modern dye-based bioassay techniques.

Г17. Yaneva, Z., and N. Georgieva, 2017. Chapter 5. Physicochemical and morphological characterization of pharmaceutical nanocarriers and mathematical modeling of drug encapsulation/release mass transfer processes, Book: Nanoscale Fabrication, Optimization, Scale-up and Biological Aspects of Pharmaceutical Nanotechnology, 1st Ed., Editor: Alexandru Grumezescu, © William Andrew 2018, Elsevier. Paperback ISBN: 9780128136294, pp. 173–218. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813629-4.00005-X> (Scopus prominence percentile: 74.346) [a monograph's chapter]

Използването на фармацевтични носители на базата на наночастици като системи за доставяне на лекарства и/или системи за контролирано освобождаване за подобряване на *in vivo* ефективността на много лекарства е добре установено през последното десетилетие както във фармацевтичните изследвания, така и във клиничните проучвания.

Стратегия за рационално характеризирани на фармацевтичните наноносители включва: физикохимични анализи на наноносителя и системата наноносител-лекарство, енкапсулиране на лекарството и проучвания за освобождаване. Интегративните анализи на системите лекарство-наночастици изискват сложни аналитични техники, които покриват широк спектър от одобрени и нови и интересни високоефективни инструментални анализи като микроскопия, спектроскопия, калориметрия, спектрофотометрия, хроматография, разсейване на светлината, титриметрични, термични и др.

Математическото моделиране на процесите на енкапсулиране и освобождаване на лекарството позволява прогнозиране и симулация на поведението на системите носители на лекарството, дава възможност за определяне на значими параметри на процеса и определя ефекта на различни системни променливи върху механизма, като по този начин очертава вероятни взаимодействия между преносителя и лекарствената субстанция и установяване на оптимални системни условия.

The use of nanoparticulate pharmaceutical carriers as drug delivery systems and/or controlled released systems to enhance the *in vivo* efficiency of many drugs has been well established over the past decade both in pharmaceutical research and clinical studies.

A rational characterization strategy of pharmaceutical nanocarriers includes: physicochemical analyses of the nanocarrier and the nanocarrier-drug system, drug encapsulation, and release studies. The integrative analyses of drug-nanoparticle systems require sophisticated analytical techniques, which cover a wide range of approved and new and interesting high performance instrumental analyses as microscopy, spectroscopy, calorimetry, spectrophotometry, chromatography, light scattering, titrimetric, thermal, etc.

The mathematical modeling of the drug encapsulation, release processes allows for the prediction and simulation of the drug-carrier systems behavior, enables the determination of significant process parameters, and determines the effect of various system variables on the mechanism, thus outlining the probable host-guest interactions and establishing the optimal system conditions

❖ **Резюмета на научни публикации, представени в конкурс за заемане на академична длъжност „ДОЦЕНТ“**

(публикации *извън* дисертационен труд за придобиване на ОНС “доктор”)

1. Koumanova, B. & Z. Kircheva (Yaneva), 2003. Bentonite assisted bioprocess for 2-nitrophenol removal from wastewaters. *J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia)*, **38, No. 1, 71-78.**

Изследван е ефектът на бентонита върху биопречистването на отпадъчни води, съдържащи 2-нитрофенол (2-NP). Два подобни биореактора в лабораторни мащаби бяха използвани за сравнение с конвенционалния процес с активна утайка с/без добавяне на бентонит. Целта на това добавяне беше да се интензифицира отстраняването на 2-NP от отпадъчните води при аеробни условия. За оценка на процесите е определено химическо потребление на кислород (ХПК).

Активната утайка е взета от пречиствателна станция за отпадъчни води поради способността ѝ да разлага феноли. Преди експериментите беше извършена предварителна адаптация към 2-NP. Използвани са начални концентрации до 40 mg/dm³. Установено е, че директното добавяне на бентонит към смесената течност от аерирана активна утайка води до пълно отстраняване на 2-NP, което ускорява процеса с 50 %.

Приносът на адсорбцията върху бентонит беше изследван с помощта на моделни водни разтвори на 2-NP.

Сравнителният анализ на изследваните процеси показва синергичен ефект на адсорбция на 2-NP върху бентонит и усвояване от микроорганизми.

The effect of bentonite on the biotreatment of wastewater containing 2-nitrophenol (2-NP) was studied. Two similar laboratory scale bioreactors were used for the comparison of the conventional activated sludge process with/without addition of bentonite. The aim of this addition was to intensify the removal of 2-NP from the wastewater at aerobic conditions. Chemical Oxygen Demand (COD) was determined for the evaluation of the processes.

The activated sludge was taken from a refinery wastewater treatment plant because of its ability to decompose phenols. Preliminary adaptation to 2-NP was carried out before experiments. Initial concentrations up to 40 mg/dm³ were used. It was established that the direct addition of bentonite to the aerated activated sludge mixed liquor resulted in complete removal of 2-NP at that accelerating the process by 50 %.

The contribution of the adsorption onto bentonite was investigated using model aqueous solutions of 2-NP.

The comparative analysis on the studied processes demonstrated a synergistic effect of adsorption of 2-NP on bentonite and assimilation by microorganisms.

2. Koumanova, B., P. Peeva-Antova & Z. Yaneva, 2005. Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions on activated carbon – kinetic study. *J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia)*, **40, No. 3, 213-218**

Изследван е ефектът на системните променливи, а именно начална концентрация на сорбата, маса на адсорбента, скорост на разбъркване и размер на частиците върху кинетиката на адсорбция на 4-хлорофенол (4-CP) върху активен въглен, получен от кайсиеви костилки. Експериментите са проведени с помощта на моделни водни разтвори с концентрации на 4-CP, подобни на тези в реалните отпадъчни води. Разгледана е приложимостта на два кинетични модела, псевдо първи и псевдо втори порядък модели на Лагергрэн, за описание на експерименталните данни. Сравнителните анализи на изчислените константи на скоростта (k_1 , k_2), адсорбционния капацитет (q_{e1} , q_{e2}), началните скорости на сорбция (h) и коефициентите на корелация (R_1^2 , R_2^2) показват, че процесът на адсорбция може да бъде успешно описан от двата кинетични модела.

The effect of system variables, namely initial sorbate concentration, mass of adsorbent, agitation rate and particle size on the kinetics of 4-chlorophenol (4-CP) adsorption on activated carbon, produced from apricot stones, was investigated. The experiments have been carried out using model aqueous solutions with 4-CP concentrations similar to those of real wastewaters. The applicability of two kinetics models, the pseudo first and pseudo second order models of Lagergren, for the description of the experimental data was examined. The comparative analyses of the calculated rate constants (k_1 , k_2), adsorption capacities (q_{e1} , q_{e2}), initial sorption rates (h) and correlation coefficients (R_1^2 , R_2^2) indicated that the adsorption process could be successfully described by both kinetics models.

3. Yaneva, Z., M. Marinkovski, L. Markovska, V. Meshko & B. Koumanova, 2008. Dynamic studies of nitrophenols sorption of perfil in a fixed-bed column. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 27, No. 1, 123-132. IF - 0.200

Адсорбцията на два заместени нитрофенола, а именно 4-нитрофенол (4-NP) и 2,4-динитрофенол (2,4-DNP), от водни разтвори върху перфил беше изследвана с помощта на колона с фиксиран слой. Теоретичният модел за управление на дифузия на твърдо вещество (SDC), описващ адсорбция на единично разтворено вещество във фиксиран слой, базиран на кинетичния модел на линейната движеща сила (LDF), беше успешно приложен към изследваните системи. Параметрите на модела на коефициент на дифузия на твърдо вещество, DS, коефициент на аксиална дисперсия, DL и коефициент на външен масопренос, k_f , за изследваните системи бяха оценени с помощта на подход за най-добро прилягане. Открити са известни отклонения между прогнозните и експерименталните данни, които отразяват факта, че предположенията на модела не са напълно изпълнени за тези експерименти. Необходимо е да се коригират стойностите на коефициента на дифузия на твърдо вещество, коефициента на аксиална дисперсия и коефициента на външен масопренос, за да се получи задоволително съответствие между симулираната и експерименталната криви на пробив. Числото на Био беше използвано като индикатор за дифузията на вътрешночастиците. Установено е, че числото на Био намалява с увеличаването на дълбочината на леглото, което показва, че устойчивостта на филма се е увеличила или съпротивлението на дифузия на вътрешночастици намалява.

The adsorption of two substituted nitrophenols, namely 4-nitrophenol (4-NP) and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP), from aqueous solutions onto perfil was studied using a fixed bed column. The theoretical solid diffusion control (SDC) model describing single solute adsorption in a fixed bed based on the Linear Driving Force (LDF) kinetic model was successfully applied to the investigated systems. The model parameters of solid diffusion coefficient, DS, axial dispersion coefficient, DL, and external mass transfer coefficient, k_f , for the investigated systems were estimated by the means of a best fit approach. Some deviations were found between the predicted and the experimental data which reflect the fact that the assumptions of the model were not quite fulfilled for

these experiments. It is necessary to adjust the values of the solid diffusion coefficient, the axial dispersion coefficient and the external mass transfer coefficient in order to obtain a satisfactory agreement between the simulated and the experimental breakthrough curves. A Biot number was used as an indicator for the intraparticle diffusion. The Biot number was found to decrease with the increase of bed depth, indicating that the film resistance increased or the intraparticle diffusion resistance decreased.

4. Yaneva, Z. & B. Koumanova, 2009. Mass transfer mechanism of nitrophenols sorption in a fixed bed column. *J. Univ. Chem. Technol. Met. (Sofia)*, **44, No. 2, 151- 156.**

Изследвана е динамиката на адсорбцията на 4-нитрофенол (4-NP) и 2,4-динитрофенол (2,4-DNP) върху перфил в колона с фиксиран слой. Изследван е ефектът на дълбочината на слоя адсорбент и природата на адсорбата върху експерименталните криви, върху адсорбционния капацитет и върху скоростните параметри.

Експерименталните данни са моделирани чрез модела на Томас с едно съпротивление с помощта на решенията на Рейнолдс-Ричардс и Уолтър. Приложимостта на модела с две съпротивления на Арнолд, приемащ както външен масопренос, така и вътрешна дифузия, също беше изследвана. Последното даде задоволителна апроксимация с експерименталните криви и доказва ефекта на външния масопренос през граничния слой по време на началните етапи на адсорбция, както и значението на вътрешната дифузия през по-късните етапи на процеса.

The dynamics of 4-nitrophenol (4-NP) and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) adsorption on perfil in a fixed bed column was studied. The effect of adsorbent bed depth and the nature of the adsorbate on the breakthrough curves, on the adsorption capacity and on the rate parameters were investigated.

The experimental data were modelled by the single resistance Thomas model by means of Reynolds-Richards and Walter solutions. The applicability of Arnold two-resistance model assuming both external mass transfer and intraparticle diffusion was also applied. The latter gave satisfactory approximation with the experimental breakthrough curves and proved the effect of external mass transfer through the boundary layer during the initial stages of adsorption, as well as the significance of intraparticle diffusion during the later stages of the process.

5. Georgieva, N., V. Aleksieva, A. Pavlov, Z. Yaneva & N. Nedelcheva, 2009. Newly synthesized INH derivatives as Chlorophyll degradation inhibitors of leaf explants from mono- and dicotyledonous test-objects. *Bulgarian Journal of Ecological Science*, 8, No. 3, 15-17.

Изследван е ефектът на девет новосинтезирани асиметрични N,N'-заместени изоникотиноилсемикарбазида - структурни аналози на цитокинините върху някои физиологични реакции, типични за цитокинините - разрушаване на хлорофила в листата на репички (*Raphanus sativa L.*) и ечемик (*Hordeum L.*). Установено е, че всички изследвани съединения в концентрации от 0,1 М, 0,01 М и 1,0 μ М запазват разграждането на хлорофила и тяхната активност е сравнима и дори превишава тази на използваните стандарти: пуринови (4-PU-30) и фенилкарбамидни (бензиладенин) цитокинини. Получените резултати показват, че инхибиторният ефект към разграждането на хлорофила е по-изразен за едноседелното тестово растение (ечемик).

The effect of nine newly synthesized asymmetric N,N'-substituted isonicotinoylsemicarbazides - structure analogues of cytokinines on some physiological reactions typical of the cytokinines - chlorophyll destruction in leaves of radish (*Raphanus sativa* L.) and barley (*Hordeum vulgare* L.), was investigated. It was found that all the studied compounds at concentrations of 0.1 M, 0.01 M and 1.0 μ M retained chlorophyll degradation and their activity was comparable and even exceeding that of the standards used: purine (4-PU-30) and phenylcarbamide (benzyladenine) cytokinins. The results obtained demonstrated that the inhibitory effect toward chlorophyll degradation was more pronounced for the monocotyledonous test-plant (barley).

6. Yaneva, Z., B. Koumanova & V. Meshko, 2010. Dynamic studies of nitrophenols adsorption on perfil in a fixed-bed column: application of single and two resistance model. Water Sci. Technol., 62.4, 883-891. IF - 1.056.

Изследван е механизмът на адсорбция на 4-нитрофенол (4-NP) и 2,4-динитрофенол (2,4-DNP) върху перфилен природен минерал, взет от български находища, в колона с фиксиран слой. Еднокомпонентните експерименти се провеждат при постоянна начална концентрация на сорбат, обемен дебит, температура и рН. Изследвано е влиянието на дълбочината на слоя на адсорбента (Z 1, 2, 3, 6 cm) и природата на сорбата върху адсорбционния капацитет, параметрите на масообмен и механизмите. Равновесното поведение на системата 4-NP-perfil е описано от моделите на Langmuir, Freundlich и Redlich-Peterson. Моделът на Thomas с едно съпротивление, включващ решенията на Reynolds-Richards и Walter, и моделът на Arnold с две съпротивления бяха приложени за математическо моделиране на експерименталните данни. Сравнителните анализи показват, че външният масопренос е механизмът за ограничаване на скоростта по време на началните етапи на адсорбция, докато дифузията на вътрешночастиците е доминираща в средните и високите концентрации. Оценява се ефектът на аксиалната дисперсия върху динамиката на адсорбцията.

The mechanism of 4-nitrophenol (4-NP) and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) adsorption on perfil-natural mineral taken from Bulgarian deposits, in a fixed-bed column was investigated. The single component experiments were conducted at constant initial sorbate concentration, volumetric flow rate, temperature and pH. The effect of adsorbent bed depth (Z 1, 2, 3, 6 cm) and sorbate nature on the adsorption capacity, mass transfer parameters and mechanisms was studied. The equilibrium behaviour of the system 4-NP-perfil was described by Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. The single resistance Thomas model, including Reynolds-Richards and Walter solutions, and the two-resistance Arnold model were applied for mathematical modeling of the experimental data. The comparative analyses indicated that external mass transfer was the rate limiting mechanism during the initial adsorption stages, while intraparticle diffusion was dominant in the middle and high concentration ranges. The effect of axial dispersion on the dynamics of adsorption was evaluated.

7. Павлов, А., Н. Георгиева, З. Янева, Л. Доспатлиев & В. Койнарски, 2010. Алифатни и арилалифатни етери на 5,7-дихалоген-8-хидроскихинолини и техни перхлорати като потенциални нутритивни и антикоксидийни средства. Животновъдни науки, 67, No. 1, 69-75. 2.

Определянето на антикоксидната активност на осем новосинтезирани производни на заместени 8-хидроксикинолини е извършено с 21-дневни пилета бройлери, порода Cornish и Plymouthrock. Според получените резултати от скрининга, две от новосинтезираните съединения: етил-2[5,7-дихлоро-2-метилхинолин-8-илокси] ацетат /3.1/ и 5,7-дихлоро-2-метил-8-(4-нитробензилокси)хинолин /3.3/, проявяват антикоксидна активност и стимулират нарастването на живо тегло на заразени и здрави пилета при 350 ppm. Най-висока антикоксидна активност е показана за съединение /3.1/ (антикоксиден индекс АСИ = 95.1}, при най-висок процент на преживяемост на пилета (SP = 100%), равен на този на контролната група на неинвазивните пилета без добавяне на изследваните съединения. Висок SP се наблюдава и за съединения: 5,7-дихлоро-2-метил-8-(4-нитробензилокси) хинолин /3,3/ 90%, 5,7-дибромо-8-(4-нитробензилокси) хинолин /3,4/ 80% и етил2[5,7-дибромохинолин-8-илокси] ацетат перхлорат /3,7/ 80%. Най-ниската антикоксидна активност (АСИ = 32,4) е определена за етил2[5,7-дибромохинолин-8-илокси] бутаноат перхлорат /3,8/.

The determination of the anticoccidial activity of eight newly synthesized derivatives of substituted 8-hydroxyquinolines was carried out with 21-day-old chicken broilers, Cornish and Plymouthrock breed. According to the obtained screening results, two of the newly synthesized compounds: ethyl-2[5,7-dichloro-2-methylquinoline-8-yloxy] acetate /3.1/ and 5,7-dichloro-2-methyl-8-(4-nitrobenzyloxy) quinoline /3.3/, displayed anticoccidial activity and stimulated the live weight increase of infected and healthy chickens at 350 ppm draughts. The highest anticoccidial activity was shaown for compound /3.1/ (anticoccidial index ACI = 95.1}, at the highest chicken survival percent (SP = 100%), equal to that of the non-invaded chickens control group without the addition of the investigated compounds to their food. A high SP was also observed for compounds: 5,7-dichloro-2-methyl-8-(4-nitrobenzyloxy) quinoline /3.3/ 90%, 5,7-dibromo-8-(4-nitrobenzyloxy) quinoline /3.4/ 80% and ethyl2[5,7-dibromoquinoline-8-yloxy] acetate perchlorate /3.7/ 80%. The lowest anticoccidial activity (ACI = 32.4) was determined for ethyl2[5,7-dibromoquinoline-8-yloxy] butanoate perchlorate /3.8/.

8. Dospatiev, L., N.V. Georgieva, A.I. Pavlov & **Z. Yaneva**, 2010. Extraction spectrophotometric determination of cobalt in soils by the application of iodine nitrotetrazole chloride (INT). *Trakia Journal of Sciences*, **8**, No. 2, 16-19.

Разработен е екстракционно-спектрофотометричен метод за определяне на кобалт в почви чрез прилагане на йоден нитротетразол хлорид (INT), който е сравнен с атомно-абсорбционната спектроскопия (AAS). Изследваният метод се характеризира с експресивност, селективност и задоволителна точност.

An extraction-spectrophotometric method for cobalt determination in soils by the application of iodine nitrotetrazole chloride (INT) was developed and compared to atomic absorption spectrometry (AAS). The method investigated characterized with expressivity, selectivity and satisfactory accuracy.

9. Georgieva, N., Z. Yaneva & L. Dospatiev, 2010. Ecological monitoring of the fresh waters in Stara Zagora Region, Bulgaria I. Quality analyses of nitrogen compounds contents, *Desalination*, **264**, 48-55. IF – 1.851

Целта на настоящото изследване е екологичен мониторинг на природните води в област Стара Загора, България, създаване на база данни и корелации по отношение на три основни параметъра – нитрати, нитрити и амоний, за осигуряване на рамка за устойчиво управление на естествената повърхност и подземни води в посочения район. За постигане на тази цел бяха спектрофотометрично определени концентрациите на азотни съединения в реални проби от повърхностни и подземни води, взети от 16 пробни пункта, разположени в четири общини на област Стара Загора, и беше проверена статистическата значимост на данните.

Получените резултати показват, че нитрит-азотът може да бъде класифициран като потенциален замърсител на повърхностните води от общини Стара Загора и Чирпан. Концентрациите на $\text{NH}_4^+\text{-N}$ са в диапазона от 0,118–0,462 mg L^{-1} в 6 от пробите, като по този начин се отнасят за повърхностни води от II категория. Сравнителните анализи доказаха, че нитрат-азотът не може да бъде класифициран като замърсител. Изведената експоненциална корелация между концентрациите на $\text{NO}_3^-\text{-N}$ и $\text{NO}_2^-\text{-N}$ в река Тунджа позволява математическо моделиране на резултатите.

Настоящото проучване установи, че праговете на замърсяване на подземните води по отношение на нитрити и нитрати са превишени в три пробни пункта от общини Стара Загора и Чирпан.

The aim of the present study was the ecological monitoring of the natural waters in Stara Zagora Region, Bulgaria, establishing of a database and correlations regarding three basic parameters — nitrates, nitrites and ammonium, to provide a framework for sustainable management of the natural surface and groundwaters in the stated region. To accomplish this goal, the concentrations of nitrogen compounds in real surface and groundwater samples taken from 16 sampling points situated in four municipalities of Stara Zagora Region were spectrophotometrically determined and the statistical significance of the data was tested.

The results obtained displayed that nitrite–nitrogen could be classified as a potential pollutant in the surface waters from Stara Zagora and Chirpan municipalities. $\text{NH}_4^+\text{-N}$ concentrations were in the range of 0.118–0.462 mg L^{-1} in 6 of the samples, thus pertaining to II category surface waters. The comparative analyses proved that nitrate–nitrogen could not be classified as a contaminant. The derived exponential correlation between $\text{NO}_3^-\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ concentrations in Tundzha River allows mathematical modelling of the results.

The present study ascertained that the pollution thresholds for groundwaters, regarding nitrite and nitrates, were exceeded in three sampling points from Stara Zagora and Chirpan municipalities.

10. Янева, З., Л., Доспатлиев & Н. Георгиева, 2010. Определяне на съдържанието на фосфати в природни води на област Стара Загора. *Двадесета Юбилейна Международна Научна Конференция, Съюз на учените, Стара Загора, 3-4 юни 2010, т. 5, 110-114*

Целта на настоящото изследване е първоначална оценка на качеството на природните води, взети от 12 пункта в общините Стара Загора, Казанлък, Чирпан и Гурково, област Стара Загора, през есенния период на 2009 г. по параметър фосфати. Най-високо съдържание на фосфати е установено в повърхностните води на язовир Чирпан (0,433 mg/dm^3) и р. Тунджа – с. Розово (0,315 mg/dm^3), чиито стойности надвишават приблизително два пъти границата за I категория. Мониторингът на подземните води показва стойност от 5,21 $\text{mg/dm}^3 \text{PO}_4$ в подземната вода на град Гурково, което е 10 пъти по-високо от стандарта за качество, определен от българското законодателство.

The aim of the present study was initial quality estimation of the natural waters taken from 12 sampling points in Stara Zagora, Kazanlak, Chirpan and Gurkovo Municipalities, Stara Zagora Region, during the autumn period, 2009, according to the parameter phosphates. The highest phosphates contents were determined in the surface waters of Chirpan Reservoir (0.433 mg/dm^3) and Tundzha River – Rozovo Village (0.315 mg/dm^3), which

values surpassed approximately twice the I category limit. The groundwater monitoring displayed a value of 5.21 mg/dm³ PO₄³⁻ in the well water of Gurkovo City, which is 10 times higher than the quality standard set by the Bulgarian legislation.

11. Доспатлиев, Л., **З. Янева** & Н. Георгиева, 2010. Изследване твърдостта на повърхностни и подземни води в област Стара Загора. *Двадесета Юбилейна Научна Международна Научна Конференция, Съюз на учените*, Стара Загора, 3-4 юни 2010, т. **5**, 54-59.

Настоящото изследване е част от екологичен мониторинг на област Стара Загора, който ще продължи до 2011 г. Твърдостта на повърхностните и подземните води е определена на UV/VIS DR 5000 спектрофотометър (Hach Lange, Германия) със стандартни тест-кувети Hach Lange. Повърхностните води от язовир Зетово се характеризират с най-висока твърдост (15,25 mgeqv/l), надхвърляща границата на III категория (14 mgeqv/l). Мониторингът на подземните води показва стойност от 9,39 mgeqv/l във водите на кладенец в град Чирпан, което е под стандарта за качество, определен от българското законодателство (12 mgeqv/l).

The present investigation is a part of ecological monitoring of Stara Zagora Region, which will proceed till 2011. The hardness of surface and groundwaters was determined on UV/VIS DR 5000 Spectrophotometer (Hach Lange, Germany) by standard Hach Lange testcuvettes. The surface waters from Zetyovo Reservoir characterized with the highest hardness (15.25 mgeqv/l), surpassing the III category limit (14 mgeqv/l). The groundwater monitoring displayed a value of 9.39 mgeqv/l in the waters of a well in Chirpan City, which is under the quality standard set by the Bulgarian legislation (12 mgeqv/l).

12. Georgieva, N., **Z. Yaneva** & L. Dospatiev, 2010. Analyses of natural water quality in Stara Zagora Region according to the parameters sulfates and chlorides. *Trakia J. Sci.*, **8**, Suppl. 2, 517-524

Целта на настоящата работа е първоначална оценка на качеството на естествената вода в област Стара Загора, България, по отношение на индексите - сулфати (SO₄²⁻) и хлориди (Cl⁻). Спектрофотометрично са определени концентрациите на SO₄²⁻ и Cl⁻ в 13 проби от повърхностни и подземни води, взети от четири общини в област Стара Загора. Според резултатите водите от язовир Чирпан (s.p. 2.1) се характеризират с най-висока концентрация на Cl⁻ – 59,60 mg/dm³. Средните определени концентрации на Cl⁻ са 13,15 mg/dm³ за Стара Загора (s.p. 1) и 3,95 mg/dm³ за общини Гурково (s.p. 4). Концентрациите на хлориди в 75 % от пробите на подземните води са под екологичния праг от 50,00 mg/dm³. Средно измерените концентрации на SO₄²⁻ в изследваните повърхностни води са: 23,45 mg/dm³ за Стара Загора (s.p. 1); 19,70 mg/dm³ за Казанлък (s.p. 3) и 22,50 mg/dm³ за Гурково (s.p. 4) Общини. По този начин те могат да бъдат класифицирани като I категория. SO₄²⁻ концентрацията във водите на язовир Зетово (s.p. 2.2) (398.00 mg/dm³) почти съвпада с границата на III категория за повърхностни води (400.00 mg/dm³). Концентрациите на сулфати в проби от подземни води 1.5 и 4.3 надхвърлят екологичния праг (50.00 mg/dm³).

The goal of the present work is an initial estimation of natural water quality in Stara Zagora Region, Bulgaria, with respect to the indices - sulfates (SO_4^{2-}) and chlorides (Cl^-). The concentrations of SO_4^{2-} and Cl^- in 13 surface and groundwater samples collected from four municipalities in Stara Zagora Region were determined spectrophotometrically. According to the results, the waters from Chirpan Reservoir (s.p. 2.1) characterized with the highest Cl^- concentration – 59.60 mg/dm³. The mean determined Cl^- concentrations were 13.15 mg/dm³ for Stara Zagora (s.p. 1) and 3.95 mg/dm³ for Gurkovo (s.p. 4) Municipalities. Chloride concentrations in 75 % of the groundwater samples were under the ecological threshold of 50.00 mg/dm³. The average measured SO_4^{2-} concentrations in the tested surface waters were: 23.45 mg/dm³ for Stara Zagora (s.p. 1); 19.70 mg/dm³ for Kazanlak (s.p. 3) and 22.50 mg/dm³ for Gurkovo (s.p. 4) Municipalities. Thus, they could be classified as I category. SO_4^{2-} concentration in Zetyovo Reservoir waters (s.p. 2.2) (398.00 mg/dm³) nearly coincided with the III category limit for surface waters (400.00 mg/dm³). Sulfate concentrations in groundwater samples 1.5 and 4.3 exceeded the ecological threshold (50.00 mg/dm³).

13. Georgieva, N., L. Dospatliev & **Z. Yaneva**, 2010. Spectrophotometric determination of zinc and iron in natural waters from Stara Zagora Region. *Trakia J. Sci.*, **8**, Suppl. 2, 511-516

Целта на настоящото изследване беше оценка на качеството на природните води в област Стара Загора по два параметъра: общо желязо и цинк. По отношение на изследванията, проведени през октомври-декември 2009 г.: повърхностните води на област Стара Загора, спрямо измерените концентрации на цинк и желязо, могат да бъдат класифицирани като I категория; подземните води на област Стара Загора, спрямо измерените концентрации на желязо, могат да се класифицират като води с повишено съдържание на общо желязо, но под екологичния праг; подземните води на област Стара Загора, спрямо измерените концентрации на цинк, могат да се класифицират като води със съдържание на цинк под екологичния праг в Община Гурково и с. Гита (Община Чирпан); над екологичния праг в с. Ново село (Община Стара Загора) и река Текирска (Община Чирпан); над прага на замърсяване в с. Братя Кунчеви (Община Стара Загора).

The goal of the present study was quality evaluation of the natural waters in Stara Zagora Region according to two parameters: total iron and zinc. With regard to the investigations conducted during October-December, 2009: the surface waters of Stara Zagora Region, towards the measured zinc and iron concentrations, could be classified as I category; the groundwaters of Stara Zagora Region, towards the measured iron concentrations, could be classified as waters with increased content of total iron, but below the ecological threshold; the groundwaters of Stara Zagora Region, towards the measured zinc concentrations, could be classified as waters with zinc content below the ecological threshold in Gurkovo Municipality and Gita Village (Chirpan Municipality); above the ecological threshold in Novo Selo Village (Stara Zagora Municipality) and Tekirska River (Chirpan Municipality); above the pollution threshold in Bratya Kunchevi Village (Stara Zagora Municipality).

14. Georgieva, N. V., **Z. Yaneva** & G. Petkov, 2010. Seasonal variations of nitrogen compounds in the surface and groundwaters of Stara Zagora region, Bulgaria. The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, Portorož, Slovenia, 8-11 December 2010. In: Book of abstracts EMEC11, P68, p. 86

Настоящото изследване е провокирано в резултат на влошената екологична ситуация в област Стара Загора, България, през последните 8 години. Целта на изследването е екологичен мониторинг на природните води в област Стара Загора, установяване на сезонните вариации на концентрацията през 2010 г., създаване на база данни и корелации по отношение на параметрите – нитрати, нитрити и амоний, осигуряващи рамка за устойчиво управление на природните води в региона. За постигането на тази цел бяха спектрофотометрично определени концентрациите на азотни съединения в реални проби от повърхностни и подземни води, взети от четири общини на Старозагорска област (Чирпан, Казанлък, Гурково и Стара Загора) и беше проверена статистическата значимост на данните. Получените резултати показват, че $\text{NO}_2\text{-N}$ може да се класифицира като потенциален замърсител на повърхностните води от общини Стара Загора и Чирпан, докато $\text{NO}_3\text{-N}$ не може да бъде класифициран като замърсител. Получената полиномна корелация между концентрациите на $\text{NO}_3\text{-N}$ и $\text{NO}_2\text{-N}$ в язовир Зетово, община Чирпан, позволи математическо моделиране на експерименталните резултати. Настоящото проучване констатира, че стандартът за качество на подземните води по отношение на нитратите (50 mg L^{-1}) е превишен в 42 % от точките за вземане на проби (шахтов кладенец в помпена станция за питейна вода с. Гита; Кольо Ганчево - кладенец; с. Черганво - кладенец; Градски кладенец Гурково; с. Сулица -кладенец), със стойности в диапазона $64,3 - 99,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, предимно през пролетта на 2010 г.

The present research was provoked as a result of the deteriorated ecological situation in Stara Zagora Region, Bulgaria, during the last 8 years. The aim of the study was ecological monitoring of the natural waters in Stara Zagora Region, ascertaining seasonal concentration variations during 2010, establishing of a database and correlations regarding the parameters – nitrates, nitrites and ammonium, providing a framework for sustainable management of the natural waters in the region. To accomplish this goal, the concentrations of nitrogen compounds in real surface and groundwater samples taken from four municipalities of Stara Zagora Region (Chirpan, Kazanlak, Gurkovo and Stara Zagora) were spectrophotometrically determined and the statistical significance of the data was tested. The results obtained displayed that $\text{NO}_2\text{-N}$ could be classified as a potential pollutant of the surface waters from Stara Zagora and Chirpan municipalities, while $\text{NO}_3\text{-N}$ could not be classified as a contaminant. The derived polynomial correlation between $\text{NO}_3\text{-N}$ and $\text{NO}_2\text{-N}$ concentrations in Zetyovo Reservoir, Chirpan Municipality, allowed mathematical modelling of the experimental results. The present study ascertained that the quality standard for groundwaters, regarding nitrates (50 mg L^{-1}), was exceeded in 42 % of the sampling points (shaft well in a drinking water pumping station-Gita Village; Kolyo Ganchevo-well; Cherganvo Village-well; Gurkovo City-well; Sulitza Village-well), with values in the range $64.3 - 99.6 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, predominantly during the spring, 2010.

15. Yaneva, Z. & N. Georgieva, 2011. Seasonal variation of phosphates contents in the groundwaters of Stara Zagora region. Research people and actual tasks on multidisciplinary sciences, *Third International Conference, Lozenec, Bulgaria, 8-10 June, 2011, 3, 19-23*

Целта на настоящото изследване е качествена и количествена оценка на сезонните изменения на съдържанието на фосфати в подземните води на област Стара Загора през 2010 г. Последното е провокирано от влошената екологична обстановка в област Стара Загора през последните 8 години, т.е. повишеното съдържание на фосфор в природните води в световен мащаб, което се превърна в сериозен проблем от 60-те години на миналия век. Целта на изследването е постигната чрез подробни спектрофотометрични анализи на концентрациите на PO_4^{3-} в реални проби от подземни води, взети от четири общини (Стара Загора, Казанлък, Чирпан, Гурково) в посочения район през 2010 г.; сравнителна оценка на получените данни от гледна точка на българските и международни стандарти за качество на водите и статистическа интерпретация на резултатите. Тествана е и статистическата значимост на

експерименталните данни. Мониторингът на подземните води установи повишени нива на замърсяване с фосфати в кладенците на град Гурково и с. Черганово. Измерените концентрации надхвърлят приблизително 5 - 10 пъти българския стандарт за качество на подземните води (0,5 mg/L).

The aim of the present study was qualitative and quantitative evaluation of the seasonal variations of phosphates contents in the groundwaters of Stara Zagora Region during 2010. The latter was provoked as by the deteriorated ecological situation in Stara Zagora Region during the last 8 years, so by the increased phosphorus loading of natural waters worldwide which has become a severe problem since 1960s. The research goal was accomplished by detailed spectrophotometric analyses of PO_4^{3-} concentrations in real groundwater samples taken from four municipalities (Stara Zagora, Kazanlak, Chirpan, Gurkovo) in the stated region during 2010; comparative estimation of the data obtained from the standpoint of Bulgarian and international water quality standards and statistical interpretation of the results. The statistical significance of the experimental data was also tested. The groundwater monitoring established elevated levels of phosphate pollution in the well waters of Gurkovo City and Cherganovo Village. The measured concentrations surpassed approximately 5 - 10 times Bulgarian groundwater quality standard (0.5 mg/L).

16. Georgieva, N. V. & Z. Yaneva, 2011. Seasonal variations of water hardness in the fresh waters of Stara Zagora Region. Ecology and Future, 10, No. 1-2, 12-20.

Целта на изследването е екологичен мониторинг на природните води в област Стара Загора, България, установяване на сезонните вариации на концентрацията през 2010 г., създаване на база данни и корелации по отношение на параметрите – обща твърдост, концентрации на Ca^{2+} и Mg^{2+} , осигуряващи рамка за устойчиво управление от естествените води в района. За постигане на тази цел бяха спектрофотометрично определени стойностите на трите индекса в реални проби от повърхностни и подземни води от четири общини на Старозагорска област – Чирпан, Казанлък, Гурково и Стара Загора и беше проверена статистическата значимост на данните. Най-високи средни концентрации на Ca^{2+} са регистрирани във водите Чирпан - 100,86 – 155,50 mg L⁻¹ и язовир Зетъво – 101,19 – 185,50 mg L⁻¹, Община Чирпан, през четиригодишния сезон. Повърхностните и подземните води в общините Гурково и Казанлък отговарят на изискванията за качество на повърхностните, подземните води и водите, предназначени за консумация от човека по трите изследвани параметъра. Подземните води в Община Стара Загора - Кольо Ганчево-кладенец; Село Сулица-кладенец, характеризира се с превишени стойности на ТН и концентрации на Ca^{2+} . Извършеният екологичен мониторинг установи, че естествените води от всички анализирани пробовземни точки отговарят на нормативните изисквания за съдържание на Mg^{2+} .

The aim of the study was ecological monitoring of the natural waters in Stara Zagora Region, Bulgaria, ascertaining seasonal concentration variations during 2010, establishing of a database and correlations regarding the parameters – total hardness, Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations, providing a framework for sustainable management of the natural waters in the region. To accomplish this goal, the values of the three indices in real surface and groundwater samples taken from four municipalities of Stara Zagora Region - Chirpan, Kazanlak, Gurkovo and Stara Zagora were spectrophotometrically determined and the statistical significance of the data was tested. The highest average Ca^{2+} concentrations were registered in Chirpan - 100.86 – 155.50 mg L⁻¹ and Zetyovo Reservoir - 101.19 – 185.50 mg L⁻¹ waters, Chirpan Municipality, during the four months seasons. The surface and groundwaters in Gurkovo and Kazanlak Municipalities suited the quality requirements for surface, groundwaters and waters intended for human consumption according to the three parameters studied. The groundwaters in Stara Zagora Municipality - Kolyo Ganchevo-well; Sulitsa Village-well characterized with

exceeded TH values and Ca^{2+} concentrations. The ecological monitoring conducted ascertained that the natural waters from all analyzed sampling points corresponded to the normative requirements for Mg^{2+} content.

17. Георгиева, Н., **З. Янева**, Д. Дерменджиева & Д. Нанева, 2011. Изследване нивата на тежки метали в язовир Чирпан. *21-ва Юбилейна Международна Научна Конференция, Съюз на учените*, 3-4 юни 2011, Стара Загора, България, **1**, No. 2, 85-89.

Целта на настоящото изследване е едногодишен мониторинг на съдържанието на тежки метали (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd, Pb и Cr (VI)) във водите на язовир Чирпан, община Чирпан, от декември 2009 г. до ноември 2010 г. Концентрациите на наблюдаваните тежки метали са определени чрез атомно-абсорбционна спектроскопия (AAS) ISO 8288. Сравнителните анализи между експерименталните резултати и националните и международни стандарти за качество установиха, че стандартите за повърхностни води II категория за Mn и Cu са надвишени с 16 % и 8 %, съответно. Определените през ноември 2010 г. нива на Cr (VI) съвпаднаха със стандарт за II категория (0,05 mg/L).

The aim of the present study was one-year monitoring of heavy metals (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Cd, Pb and Cr (VI)) contents in Chirpan Reservoir waters, Chirpan Municipality, from December 2009 to November 2010. The concentrations of the heavy metals monitored were determined by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) ISO 8288. The comparative analyses between the experimental results and the national and international quality standards established that the II category surface water standards for Mn and Cu were exceeded with 16 % and 8 %, respectively. The determined, during November 2010, Cr (VI) levels coincided with the II category standard (0.05 mg/L).

18. Georgieva, N.V., **Z. Yaneva** & M. Gabrashanska, 2011. Assessment of spatial and temporal variations of Zn concentrations in groundwaters. 7th International Biogeochemical School “Fundamental aspects and innovation aspects of biogeochemistry” VII. Biogeochemistry Studies, 12-15 September, 2011, Astrakhan, Moscow, Russia, 80-84.

Целта на това проучване беше да се оцени текущото състояние на нивата на Zn, неговия произход и пространствено/времево разпределение в реални подземни води, както и да се предостави база данни, необходима за разработването на стратегии за контрол на замърсяването. За да се постигне последното, концентрациите на Zn в реални проби от подземни води, взети от 12 подземни водоизточника в област Стара Загора, България, бяха определени чрез атомно-абсорбционна спектрофотометрия (AAS) през периода декември 2009 – октомври 2010 г. Тествана е статистическата значимост на експерименталните данни. Концентрационните криви на всички пробовземни точки се характеризират с аналогична тенденция – максимални концентрации на Zn през декември, последвани от остър наклон, показващ 6 – 400 пъти по-ниско съдържание на Zn през март и октомври. Най-високото доказано ниво на Zn от подпочвени води в кладенец от град Гурково надминава с 6,24% националните стандарти за качество на подземните води (5,00 mg/L) и питейната вода (5,00 mg/L), както и вторичния стандарт за питейна вода (5,00 mg/L) на Агенцията за опазване на околната среда. Моделът на пространствено разпределение, базиран на средните годишни стойности на Zn, показва, че концентрациите на Zn в подземните води на изследваната област се увеличават от запад на североизток.

The aim of this study was to evaluate the current status of Zn levels, its origin and spatial/temporal distribution in real groundwaters, as well as to provide a database necessary for the development of pollution control strategies. To accomplish the latter, Zn concentrations in real groundwater samples taken from 12 groundwater sources in Stara Zagora Region, Bulgaria, were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) during the period December 2009 – October 2010. The statistical significance of the experimental data was tested. The concentration curves of all sampling points characterized with analogous trend – maximum Zn concentrations during December, followed by a subsequent sharp slope indicating 6 – 400 times lower Zn contents during March and October. The highest detected Zn level from a groundwater in a well from Gurkovo city surpassed with 6.24% the national standards for groundwater quality (5.00 mg/L) and drinking water quality (5.00 mg/L), as well as the Environmental Protection Agency (EPA) secondary drinking water standard (5.00 mg/L). The spatial distribution pattern, based on the average annual Zn values, indicated that Zn concentrations in the groundwaters of the studied area increased from west to north-east.

19. Georgieva, N., Z. Yaneva, D. Dermendzhieva & V. Kotokova, 2011. Ecological assessment of Cr (VI) concentrations in the surface waters of Stara Zagora Region used in agriculture. Agricultural Science and Technology, 3, No. 3, 269-275.

Целта на настоящото изследване е екологичен мониторинг на концентрациите на Cr (VI) в повърхностните води от област Стара Загора, използвани в селското стопанство. Целта на изследването е постигната чрез: определяне на концентрациите на Cr (VI) в реални проби от повърхностни води, взети от 16 точки за вземане на проби, разположени в четири общини: Стара Загора, Казанлък, Чирпан и Гурково, чрез ААС (Атомно-абсорбционна спектрометрия) през периода декември 2009 г. - ноември, 2010 г.; сравнителна оценка на експерименталните резултати от гледна точка на национални/международни стандарти за качество на повърхностните води; статистически анализи на данните. Научните изследвания показват, че стандартът II категория (0,05 mg/L Cr (VI)) е надвишен с 2 % - 30 % в приблизително 19 % от анализираниите проби (река Тунджа - мост с. Ягода, река Радова, язовир Зетьово, Чирпан язовир). Регистрираните концентрации на Cr (VI) през ноември 2010 г. в 31 % от повърхностните водни обекти практически съвпадат с цитираната по-горе допустима граница

The aim of the present study was ecological monitoring of Cr (VI) concentrations in surface waters from Stara Zagora Region used in agriculture. The research goal was accomplished by: determining Cr (VI) concentrations in real surface water samples taken from 16 sampling points situated in four municipalities: Stara Zagora, Kazanlak, Chirpan and Gurkovo, by AAS (Atomic Absorption Spectrometry) during the period December, 2009 - November, 2010; comparative estimation of the experimental results from the standpoint of national/international surface water quality standards; statistical analyses of the data. The scientific investigations revealed that the II category standard (0.05 mg/L Cr (VI)) was exceeded by 2 % - 30 % in approximately 19 % of the samples analyzed (Tundzha River - bridge Yagoda Village, Radova River, Zetyovo Dam, Chirpan Dam). The registered Cr (VI) concentrations during November, 2010, in 31 % of the surface water bodies practically coincided with the above cited permissible limit.

20. Yaneva, Z., B. Koumanova & N. Georgieva, 2011. Study on the applicability of a natural geomaterial for mononitrophenol removal from simulated agricultural run-off water. Agricultural Science and Technology, 3, No. 4, 354-358

Широкото използване на пестициди и хербициди в земеделските райони по света доведе до сериозен потенциал за проблеми със замърсяването на почвите, повърхностните и подпочвените води в прилежащите терени. Целта на това проучване е да се оцени способността на експандирания геоматериал перлит да отстранява ксенобиотични органични съединения от замърсена вода, въведена от селскостопански и други дейности. Моделното съединение, избрано в това проучване, е онитрофенол, химикал, който обикновено се използва при производството на пестициди. Експерименталните равновесни данни бяха интерпретирани от моделите на изотерма на Langmuir и Freundlich. Приложимостта на двата модела беше оценена на базата на изчислените параметри на модела и корелационни коефициенти. Статистическата значимост на резултатите беше тествана на базата на стойностите на SSE и RMSE. Задоволителна ефективност (70 % отстраняване) на използвания метод доказва потенциала му за широкомащабни приложения.

The widespread use of pesticides and herbicides in agricultural areas worldwide has led to serious potential for pollution problems of the soils, surface and groundwaters in the adjacent terrains. The purpose of this study was to evaluate the ability of the geomaterial expanded perlite to remove xenobiotic organic compounds from polluted water introduced by agricultural and other activities. The model compound selected in this study was onitrophenol, a chemical commonly used in the manufacture of pesticides. The experimental equilibrium data were interpreted from Langmuir and Freundlich isotherm models. The applicability of both models was assessed on the basis of the calculated model parameters and correlation coefficients. The statistical significance of the results was tested on the basis of the SSE and RMSE values. The satisfactory efficiency (70 % removal) of the applied method proved its potential for large-scale applications.

21. Georgieva, N.V., M. Gabrashanska, V. Koinarski & Z. Yaneva, 2011. Zinc supplementation against Eimeria Acervulina-induced oxidative damage in broiler chickens. *Veterinary Medicine International*, No. **647124**, 1-7. DOI: 10.4061/2011/647124. SJR = 0.316, Scimago Q2

Това проучване е направено за определяне на хранителните добавки от диета, съдържаща Zn, върху антиоксидантния статус при пилета, експериментално заразени с Eimeria acervulina. Антиоксидантният статус се проследява чрез определяне на концентрациите на MDA и активността на SOD и CAT на еритроцитите, както и на витамин Е, витамин С, Cu и Zn в черния дроб, мускулите и серума. Резултатите показват повишен MDA ($P < 0.05$), CAT ($P < 0.001$) и намален SOD ($P < 0.001$) при заразените птици. Установени са значителни промени в концентрациите на Cu и Zn и драстично намаляване на концентрациите на витамин С и Е при заразените пилета. Наблюдаваните отклонения в изследваните ензими и неензимни параметри свидетелстват за възникване на оксидативен стрес след инфекцията и нарушен антиоксидантен статус на пилета, заразени с Eimeria acervulina. Нашите резултати доказаха подобряващата роля на $\text{CuZn}(\text{OH})_3\text{Cl}$ (0,170 g на kg храна) срещу индуцираното от Eimeria acervulina оксидативно увреждане при заразен пилета

This study was undertaken to determine the dietary supplements of Zn containing diet on the antioxidant status in chickens experimentally infected with Eimeria acervulina. The antioxidant status was monitored via determination of MDA concentrations and erythrocyte SOD and CAT activities, as well as vitamin E, vitamin C, Cu, and Zn in liver, muscle, and serum. The results showed increased MDA ($P < 0.05$), CAT ($P < 0.001$), and decreased SOD ($P < 0.001$) in the infected birds. Significant changes in Cu and Zn concentrations and dramatically reduction of vitamin C and E concentrations in the infected chickens were found. The observed deviations in the studied enzymes and nonenzymatic parameters evidence the occurrence of oxidative stress

following the infection and impaired antioxidant status of chickens, infected with *Eimeria acervulina*. Our results proved the ameliorating role of $\text{CuZn}(\text{OH})_3\text{Cl}$ (0.170 g per kg food) against *Eimeria acervulina*-induced oxidative damage in infected chickens.

22. Georgieva, N., Z. Yaneva & G. Kostadinova, 2011. Spatio-temporal distribution of nitrates, nitrites and ammonium in groundwaters. *Ecologica*, 18, No. 64, 623-630

Заклучение: Значителните колебания в подземните води NO_3^- времеви вариации и превишаване на стандартите за качество на подземните води и питейната вода в приблизително 50 % от изследваните точки за вземане на проби, разположени предимно в селски райони, могат да се дължат на интензивни селскостопански дейности, така на повърхностни проникване на вода от септични ями, изтичане на канализация или инфилтрация от депа. Дендрограмата на подземните води разграничава два основни класа на сходство: Клъстер 1 - интегриращ източници на подземни води с максимална степен на замърсяване с NO_3^- , и Клъстер 2 - характеризира се с отдалеченост от големи градове и индустриални центрове, ограничено антропогенно влияние, но засилено селскостопанско въздействие. Генерираната база от експериментални данни може да бъде използвана за формиране на интегрирана стратегия за управление на N, както препоръчват най-актуалните тенденции на екологични изследвания в областта на планирането на използването на земеделските земи, насочени към контрол на замърсяването на водите.

Conclusion: The significant fluctuations in the groundwater NO_3^- temporal variations and surpassing of the groundwater and drinking water quality standards in approximately 50 % of the investigated sampling points, situated predominantly in countryside regions, could be attributed as to intensive agricultural activities, so to surface water penetration from septic tanks, sewer leakage or landfill leachate. The groundwaters dendrogram distinguished two major similarity classes: Cluster 1 - integrating groundwater sources with maximum extend of NO_3^- pollution, and Cluster 2 - characterizing with remoteness from large cities and industrial centers, limited anthropogenic influence but intensified agricultural impact. The generated experimental data base could be used to form an integrated N management strategy, as recommended by the most up to date trends of environmental research in the field of agricultural land use planning aimed at water pollution contro.

23. Georgieva, N., Z. Yaneva & G. Nikolova, 2011. Isonicotinoylhydrazone SH8 against isoniazid-induced hepatic injury. 7th International Workshop on HIV & Hepatitis Coinfection, Milan, Italy, 1-3 June 2011. *In: Reviews in Antiviral Therapy & Infectious Diseases*, v. 5, 31-33.

Известно е, че коинфекцията с ХИВ придава много висок риск от прогресия на туберкулоза. Изониазид (INH) е лекарство, широко използвано в химиотерапията на туберкулоза. За съжаление, ИНH се свързва със сериозни нежелани реакции, включително хепатотоксичност. Въпреки това, предишните ни резултати са демонстрирали туберкулостатична активност и SSA на изоникотиноилхидразон N-изоникотиноил-N'-(3-етокси-2-хидроксibenзалдехид) хидразон (SH8). Целта на настоящото изследване е да се определи дали наскоро синтезираните изоникотиноилхидразон SH8-аналози на противотуберкулозното лекарство изониазид предотвратяват хепатотоксичността, предизвикана от свободните радикали от изониазид, и показват хепатопротективни ефекти. За тази цел изследвахме нивата на продуктите на липидна пероксидация и активността на ензимите за антиоксидантна защита

супероксид дисмутаза и каталаза от чернодробни хомогенати на мишки, третирани с INH и INH в комбинации с SH8 и с витамин А.

It has been known that coinfection with HIV confers a very high risk for progression to TB disease. Isoniazid (INH) is a drug widely used in the chemotherapy of tuberculosis. Unfortunately, INH is associated with serious adverse events, including hepatotoxicity. However, previous our results have demonstrated the tuberculostatic activity and SSA of the isonicotinoylhydrazone N-isonicotinoyl-N'-(3-etoxy-2-hydroxybenzaldehyde) hydrazone (SH8). The aim of the present study was to determine whether recently synthesized isonicotinoylhydrazone SH8-analogues of the antituberculosis drug isoniazid, prevent isoniazid free radical-induced hepatotoxicity and display hepatoprotective effects. For this purpose, we investigated the levels of lipid peroxidation products and the activities of antioxidant defense enzymes superoxide dismutase and catalase from liver homogenates of mice treated with INH and INH in combinations with SH8 and with vitamin A.

24. Yaneva, Z., B. Koumanova & N. Georgieva, 2012. Study on the mechanism of nitrophenols sorption on expanded perlite - equilibrium and kinetics modelling. *Macedonian J. Chem. Chem. Eng.*, **31, No. 1, 101-114. IF – 0.821**

Изследвано е адсорбционното поведение на 2-нитрофенол (2-NP) и 2,4-динитрофенол (2,4-DNP) върху експандиран перлит (EP) при равновесни и кинетични условия. Експерименталните равновесни данни бяха интерпретирани от Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin и многослойните изотермични модели. Както моделът Temkin, така и многослойният модел дадоха най-задоволително представяне на експерименталните данни за 2-NP сорбция върху EP, покривайки целия диапазон на концентрация, като се предполага висока начална скорост на сорбция, наличие на химични взаимодействия адсорбент-адсорбат и многослойна адсорбция като основни характеристики представляващо равновесното поведение на изследваната система. Експерименталните кинетични резултати бяха анализирани чрез моделите на псевдо първи, псевдо-втори порядък, модела на Бангам, модела на вътрешночастична дифузия и кинетичното уравнение на Елович. Стойностите на изчислената скорост, параметрите на масовия трансфер и коефициентите на корелация доказаха, че хемсорбциите/вътрешночастичната дифузия могат да бъдат очертани като основни механизми за контрол на скоростта по време на 2-NP/2,4-DNP сорбция върху експандиран перлит. Усвояването на нитрофеноли се увеличава в порядъка на 2-NP < 2,4-DNP.

The adsorption behavior of 2-nitrophenol (2-NP) and 2,4-dinitrophenol (2,4-DNP) on expanded perlite (EP) at equilibrium and kinetic conditions was investigated. The experimental equilibrium data were interpreted by Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin and the multilayer isotherm models. Both the Temkin and the multilayer models gave the most satisfactory representation of the experimental data for 2-NP sorption on EP covering the whole concentration range, presuming high initial sorption rate, presence of adsorbent-adsorbate chemical interactions and multilayer adsorption, as the basic characteristics featuring the equilibrium behavior of the system studied. The experimental kinetic results were analyzed by the pseudo-first, pseudo-second order models, Bangham's model, intra-particle diffusion model, and Elovich kinetic equation. The values of the calculated rate, mass transfer parameters and correlation coefficients proved that chemisorptions/intraparticle diffusion could be outlined as the basic rate controlling mechanisms during 2-NP/2,4-DNP sorption on expanded perlite. Uptake of nitrophenols increased in the order 2-NP < 2,4-DNP.

25. Yaneva, Z. & N. Georgieva, 2012. Insights into Congo red adsorption on agroindustrial materials - spectral, equilibrium, kinetic, thermodynamic, dynamic and desorption Studies. A Review. *International Review of Chemical Engineering (Rapid Communications) (IRECHE)*, **4**, No. 2, 127-146.

Настоящият преглед подчертава и предоставя преглед на равновесните, кинетичните, динамичните и термодинамичните изследвания на конгочервеното (CR), диазо канцерогенно багрило, адсорбцията върху различни селскостопански странични продукти, отпадъци и агропромишлени остатъци. Очертано е влиянието на някои значими параметри като рН, температура, йонна сила, начална концентрация на сорбат, време на контакт и др. върху адсорбционното поведение на изследваните системи. Бяха представени и анализирани прозрения за механизма на прилаганите сорбционни процеси на базата на: (i) физико-химичните свойства на лигноцелулозните сорбенти (специфична повърхност, размер на порите, повърхностни функционални групи), спектрални (FTIR), морфологични характеристики и адсорбционен капацитет; (ii) структурните сложности и UV/VIS спектрите на макромолекулата на багрилото и (iii) последващите промени на електростатичните, физичните и химичните взаимодействия сорбат/сорбент по време на целия процес на сорбция. Освен това бяха представени изчерпателни анализи на приложимостта на редица равновесни, кинетични, масопреносни и динамични математически модели. Наличните в литературата изследвания, подложени на десорбция на CR, също бяха обобщени, тъй като те представят стратегии за бъдеща регенерация, повторна употреба и използване на изчерпаните адсорбенти и подпомагат изясняването на механизма(ите) на процеса.

The present review highlights and provides an overview of the equilibrium, kinetic, dynamic and thermodynamic studies of Congo red (CR), a diazo carcinogenic dye, adsorption on various agricultural by-products, wastes and agro-industrial residues. The effect of some significant parameters such as pH, temperature, ionic strength, initial sorbate concentration, contact time, etc. on the adsorption behaviour of the studied systems was outlined. Insights into the mechanism of the sorption processes applied were presented and analyzed on the bases of: (i) the lignocellulosic sorbents physicochemical properties (specific surface area, pore size, surface functional groups), spectral (FTIR), morphological characteristics and adsorption capacity; (ii) the structural complexities and UV/VIS spectra of the dye macromolecule, and (iii) the subsequent alterations of sorbate/sorbent electrostatic, physical and chemical interactions throughout the entire sorption process. Besides, comprehensive analyses of the applicability of a number of equilibrium, kinetic, mass-transfer and dynamic mathematical models were presented. The available in the literature studies subjected to CR desorption were also summarized, as they present strategies for the future regeneration, reuse and utilization of the exhausted adsorbents and assist the elucidation of the process mechanism(s).

26. Georgieva, N. & Z. Yaneva, 2012. Chemical analysis and evaluation of Fe and Ni spatio-temporal variations along Tundzha River southeastern downstream, Bulgaria. In: Proceedings of the 5th International Conference on Water, Climate and Environment, BALWOIS, Ohrid, Republic of Macedonia, 2012 (ed. Morell, M. et al.), Faculty of Civil Engineering, Sts. Cyril and Methodius University - Skopje, Ohrid, 27 May - 2 June 2012, 1-12.

Стремежът към устойчиво развитие на природните водни ресурси, особено в развиващите се страни и тези с икономики в преход, осъществява създаването и/или по-нататъшното развитие на национални мрежи за мониторинг и бази данни за водни ресурси, както и разработването на съответните национални

индикатори. В този контекст, настоящото изследване оценява текущото състояние на нивата на Fe и Ni, техния произход и пространствено-времево разпределение в повърхностните води от югоизточната част надолу по течението на река Тунджа, България, включително пет от нейните притока в област Стара Загора. За постигането на последната цел, концентрациите на Ni в пробите от реални повърхностни води бяха определени чрез атомно-абсорбционна спектрофотометрия (AAS) и съдържанието на Fe - спектрофотометрично, през периода декември 2009 - ноември 2010 г. Беше проверена статистическата значимост на експерименталните данни. Екологичният мониторинг установи рязко повишение на концентрациите на Ni, надвишаващи I-ва категория стандарт за качество на повърхностните води (0,05 mg/L Ni) от 3 до 183 пъти, в шестте изследвани реки през юли 2010 г. Река Тунджа и р. Радова се характеризират с максимум съдържание на Ni предимно през пролетните и летните месеци. Аварийно изпускане на производствени отпадъчни води от машиностроителните и текстилните предприятия в Община Казанлък може да бъде причината за регистрираното повишено съдържание на Fe (от 0,24 до 2,30 mg/L) в р. Лешница и р. Тунджа, превишаващо II-ра категория стандарт за качество на повърхностните води. (1,50 mg/L Fe) с приблизително 1,5 пъти през април 2010 г. Високите измерени концентрации на Fe в пробите от р. Радова (1,20 mg/L) и р. Лазова (1,70 mg/L), Община Гурково, през май 2010 г. може да се дължи на обратна инфилтрация на обогатени с Fe рудни инфилтрати от близките изоставени мини. Значимостта на изследването се изразява в това, че предоставя база данни, необходима за разработването на стратегии за контрол на замърсяването на национална и международна база, като се има предвид, че река Тунджа е най-големият приток на река Марица, вливащ се в нея на турска територия край Одрин.

The urge for sustainable development of natural water resources, especially in the developing countries and these with economies in transition implements the establishment and/or further development of national monitoring networks and water resources databases, as well as the development of relevant national indicators. In this context, the present study evaluated the current status of Fe and Ni levels, their origin and spatio-temporal distribution in the surface waters from the southeastern downstream of Tundzha River, Bulgaria, including five of its tributaries in Stara Zagora Region. To accomplish the latter goal, Ni concentrations in real surface water samples were determined by atomic absorption spectrophotometry (AAS) and Fe contents - spectrophotometrically, during the period December 2009 - November 2010. The statistical significance of the experimental data was tested. The ecological monitoring revealed sharp increases of Ni concentrations, surpassing the I st category standard for surface water quality (0.05 mg/L Ni) from 3 to 183 times, in the six studied rivers during July, 2010. Tundzha River and Radova River characterized with the maximum Ni contents predominantly during the spring and summer months. Accidental industrial wastewater discharge from the machine-building and textile enterprises in Kazanlak Municipality could be the probable reason for the registered elevated Fe contents (from 0.24 to 2.30 mg/L) in Leshnitsa River and Tundzha River surpassing the II nd category standard for surface water quality (1.50 mg/L Fe) with approximately 1.5 times during April, 2010. The high measured Fe concentrations in the samples from Radova River (1.20 mg/L) and Lazova River (1.70 mg/L), Gurkovo Municipality, during May 2010, could be attributed to reverse infiltration of Fe-enriched mine leachate from the nearby situated abandoned mines. The significance of the research was expressed by the fact that it provided a database necessary for the development of pollution control strategies on national and international basis considering that Tundzha River is the biggest tributary of Maritza River, emptying into it on Turkish territory near Edirne

27. Georgieva, N., **Z. Yaneva**, M. Todorova, R. Ivanova, N. Nizamov & P. Neicheva. 2012. Chemometrical analyses of Zn distribution between water and soil of dams in Chirpan Municipality, Bulgaria. *Agricultural Science and Technology*, **4**, No. 3, 291- 297.

Това проучване е предназначено да оцени екологичното състояние и да определи вероятните течни/твърди корелации на разпределението на Zn между язовирните води и прилежащите почви в Община Чирпан, като част от проект за непрекъсната оценка на водите и почвите в област Стара Загора. Концентрациите на цинк в изследваните проби от вода и почва бяха определени чрез атомно-абсорбционна спектроскопия (AAS) на атомно-абсорбционен спектрометър AAnalyst 800, Perkin Elmer, за периода декември 2009 г. – ноември 2010 г. Анализът на временното разпределение на Zn във водите на язовира показва максимално тежки метално натоварване на трите повърхностни водни тела през юни 2010 г. Екологичната оценка на изследваните почвени проби показва, че съдържанието на Zn в някои от тях надвишава максимално допустимите концентрации (ПДК), съгласно българските държавни стандарти. За рационализиране и интерпретиране на аналитичните данни за двете среди са използвани основни статистически параметри (стойности на стандартното отклонение), корелации между течност и твърд метал, линейни регресионни анализи и анализи на главните компоненти (PCA). Връзките между съдържанието на Zn в разтворени (проби от язовирни води) и прахови (почвени проби) фази в Община Чирпан, констатира висока степен на корелация вода/почва през декември 2009 г. (R^2 0,9963) и юли 2010 г. (R^2 0,9033) в трите изследвани отделения. Коефициентите на разпределение (K) на следи от метал между двете фази, представени като $\log K$, са в диапазона 1,98 - 3,26. PCA потвърди изводите, оттеглени въз основа на химичните анализи и категоризира изследваните точки за вземане на проби в три класа – Клас 1 (SP 216, SP 410A, SP 410-1A) с преобладаващо Zn натоварване на водните обекти; Клас 2 (SP 217, SP 418A, SP 418-1A), характеризира се с прекомерно съдържание на Zn в почвата; Клас 3 (SP 215, SP 409A, SP 409-1A) със средни нива на тежкия метал и в двете фази. Данните от настоящото проучване предоставиха научна основа за най-добри практики за управление на естествените води и използването на земята в изследваната община.

This study was designed to evaluate the ecological status and to define probable liquid/solid correlations of Zn distribution between dam waters and adjacent soils in Chirpan Municipality, as a part of a continuous water and soil assessment project of Stara Zagora Region. Zinc concentrations in the investigated water and soil samples were determined by atomic absorption spectrometry (AAS) on AAnalyst 800 Atomic Absorption Spectrometer, Perkin Elmer, over the period December 2009 – November 2010. The analysis of Zn temporal distribution in the dam waters revealed maximum heavy metal loading of the three surface water bodies during June 2010. The ecological assessment of the studied soil samples showed that Zn content in some of them surpassed the maximum permissible concentrations (MPC), according to Bulgarian state standards. Basic statistical parameters (standard deviation values), liquid-to-solid metal correlations, linear regression analyses and Principal component analyses (PCA) were used to rationalize and interpret the analytical data for both media. Relationships between Zn contents in dissolved (dam water samples) and particulate (soil samples) phases in Chirpan Municipality, ascertained a high degree of water/soil correlation during December 2009 (R^2 0.9963) and July 2010 (R^2 0.9033) in the three investigated compartments. Distribution coefficients (K) of the trace metal between both phases presented as $\log K$ were in the range 1.98 - 3.26. The PCA confirmed the conclusions withdrawn on the bases of the chemical analyses and categorized the investigated sampling points into three classes – Class 1 (SP 216, SP 410A, SP 410-1A) with predominant Zn loading of the water bodies; Class 2 (SP 217, SP 418A, SP 418-1A) featured with excessive Zn soil contents; Class 3 (SP 215, SP 409A, SP 409-1A) with average levels of the heavy metal in both phases. The data of the present study provided a scientific basis for best-management practices of natural water and land use in the investigated municipality.

28. Georgieva, N., Z. Yaneva, G. Nikolova & S. Simova, 2012. Schiff Base SH11 with tuberculostatic and radical scavenging activities against INH - induced oxidative hepatic damage. *Advances in Bioscience and Biotechnology*, **3**, No. 7A, 1068-1075

Чрез метода на *in vitro* електрон-парамагнитна резонансна спектроскопия (EPR) ние демонстрирахме, че N-изоникотиноил-N'-(3-етокси-2-хидроксибензалдехид) хидразон (SH11) проявява активност за поглъщане на радикали (SSA). Малондиалдехид (MDA) при мишки, третирани с INH, е повишен ($2,578 \pm 0,349$ mM срещу $2,024 \pm 0,164$ μ M, $p < 0,001$), докато и двете супероксиддисмутаза (SOD) ($1,583 \pm 0,562$ US $\pm 0,349$ mM vs. 3 m/s OD/ mg Pr, $p < 0,05$) и каталаза (CAT) ($30,176 \pm 7,300$ UCAT/mg Pr, срещу $47,070 \pm 16,490$ UCAT/mg Pr, $p < 0,05$) са намалени в сравнение с нетретирани контроли. Комбинацията INH + SH11 (30 mg/kg p.o.) показва намалени нива на MDA, в сравнение с третирания с INH (средно $2,291 \pm 0,025$ μ M от $2,578 \pm 0,349$, $p < 0,05$). Комбинацията с най-ниско намаление на SOD в сравнение с контролите е 151 mg/kg i.p. INH + 30 mg/kg p.o. SH11, но имаше значителна разлика в активността на SOD между групата, лекувана с тази комбинация и нетретирани контроли ($p < 0,05$). Най-ефективната комбинация, с нива на CAT, близки до контролите, е 151 mg/kg i.p. INH + 30 mg/kg p.o. SH11.

By *in vitro* visible electron paramagnetic resonance (EPR) spectrophotometry method we demonstrated that N-isonicotinoyl-N'-(3-etoxy-2-hydroxybenzaldehyd) hydrazone (SH11) exhibits radical scavenging activity (SSA). Malondialdehyde (MDA) in mice treated with INH was increased (2.578 ± 0.349 mM vs. 2.024 ± 0.164 μ M, $p < 0.001$), while both superoxide dismutase (SOD) (1.583 ± 0.562 USOD/mg Pr vs. 2.273 ± 0.317 USOD/mg Pr, $p < 0.05$) and catalase (CAT) (30.176 ± 7.300 UCAT/mg Pr, vs. 47.070 ± 16.490 UCAT/mg Pr, $p < 0.05$) were decreased, compared to the untreated controls. The combination INH + SH11 (30 mg/kg p.o.) showed reduced levels of MDA, compared to the INH-treated (mean 2.291 ± 0.025 μ M than 2.578 ± 0.349 , $p < 0.05$). The combination with the lowest reduction of SOD compared to the controls was 151 mg/kg i.p. INH + 30 mg/kg p.o. SH11, but there was a significant difference in SOD activities between the group treated with this combination and the untreated controls ($p < 0.05$). The most effective combination, with CAT levels, close to the controls was 151 mg/kg i.p. INH + 30 mg/kg p.o. SH11.

29. Georgieva, N., Z. Yaneva & G. Kostadinova. 2013. Analyses and assessment of the spatial and temporal distribution of nitrogen compounds in surface waters. Water and Environment Journal, 27, 187-196. DOI: 10.1111/j.1747-6593.2012.00341.x IF – 1.187

В настоящото изследване са оценени времевите вариации на концентрацията и пространственото разпределение на азотните съединения (нитрати, нитрити, амониеви) в естествените повърхностни води на област Стара Загора, България, за период от 1 година. Нитратно-азотните концентрации във всички проби от повърхностни води, с изключение на декемврийската стойност – 21,8 mg/L в язовир Зетово, са в рамките на допустимите национални стандарти за качество. NO_2^- -N може да се класифицира като приоритетен замърсител на водите на язовирите Чирпан и Зетово. Най-голяма степен на замърсяване с NH_4^+ -N е регистрирана в повърхностните води на язовир Чирпан. Проучването на корелацията разкри забележима взаимна връзка само между NH_4^+ -N и NO_2^- -N в повърхностните води. Йерархичният клъстерен анализ (HCA) показва различно разпределение на азотните съединения в повърхностните водни тела

The temporal concentration variations and spatial distribution of nitrogen compounds (nitrate, nitrite, ammonium) in the natural surface waters of Stara Zagora Region, Bulgaria, over a period of 1 year were assessed in the present study. Nitrate-nitrogen concentrations in all surface water samples, except for the December value – 21.8 mg/L in Zetyovo Reservoir, were within the permissible national quality standards. NO_2^- -N could be classified as a priority pollutant of Chirpan and Zetyovo Reservoirs waters. The greatest extent of NH_4^+ -N pollution was registered in Chirpan Reservoir surface waters. The correlation study revealed appreciable mutual

relationship only between $\text{NH}_4^+\text{-N}$ and $\text{NO}_2^-\text{-N}$ in the surface waters. The hierarchical cluster analysis (HCA) exhibited divergent apportionment of nitrogen compounds in the surface water bodies

30. Yaneva, Z., V. Koumanova & N. Georgieva, 2013. Linear and non-linear regression methods for equilibrium modelling of p-nitrophenol biosorption by *Rhizopus Oryzae*: Comparison of error analysis criteria. J. Chemistry, 2013, No. 517631, 1-10. IF - 0.622

Изследването оценява приложимостта на мъртвите гъби от *Rhizopus oryzae* като биосорбентна среда за отстраняване на р-нитрофенол (р-NP) от водната фаза. Степента на биосорбция се измерва чрез пет равновесни сорбционни изотерми, представени от моделите на Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, многослойни и Fritz-Schlunder. Методите на линейна и нелинейна регресия бяха сравнени, за да се определи най-подходящият модел на равновесие към експерименталните данни. Беше извършен подробен анализ на грешките за изследване на ефекта от прилагането на седем критерия за грешка за определяне на параметрите на еднокомпонентната изотерма. Според сравнението на функциите на грешката и оценката на коригирания информационен критерий на Akaike, уравнението на Freundlich е класирано като първо, а Fritz-Schlunder като втори най-подходящи модели, описващи експерименталните данни. Настоящите изследвания доказаха високата ефективност (94%) на *Rhizopus Oryzae* като алтернативен адсорбент за отстраняване на р-NP от водната фаза и разкриха механизма на процеса на разделяне.

The study assessed the applicability of *Rhizopus oryzae* dead fungi as a biosorbent medium for p-nitrophenol (p-NP) removal from aqueous phase. The extent of biosorption was measured through five equilibrium sorption isotherms represented by the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, multilayer and Fritz-Schlunder models. Linear and nonlinear regression methods were compared to determine the best-fitting equilibrium model to the experimental data. A detailed error analysis was undertaken to investigate the effect of applying seven error criteria for the determination of the single-component isotherm parameters. According to the comparison of the error functions and to the estimation of the corrected Akaike information criterion, the Freundlich equation was ranked as the first and the Fritz-Schlunder as the second best-fitting models describing the experimental data. The present investigations proved the high efficiency (94%) of *Rhizopus Oryzae* as an alternative adsorbent for p-NP removal from aqueous phase and revealed the mechanism of the separation process.

31. Yaneva, Z. & N. Georgieva, 2013. Removal of diazo dye from aqueous phase by biosorption onto ball-milled maize cobs (BMMC) biomass of *Zea mays*. Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 32, No. 1, 133-149. IF – 0.310

Механизмът на биосорбция на червено Конго (CR) от биомасата на *Zea mays* от селскостопанския отпадъчен материал, смлян на топки царевични кочани (BMMC), беше проучен чрез анализиране на ефекта на рН и химията на повърхността на биосорбента; също бяха изследвани равновесието и кинетичното поведение на системата сорбат/сорбент. Повърхностната химия и морфология се характеризират с потенциометрично титруване, рН с нулев заряд, FTIR анализи и цифрова микроскопия (DM). Киселинното и основното място за биомасата са количествено определени като 3,68 и 5,25 mmol g⁻¹, съответно; следователно повърхността на биомасата е основна. Анализът на данните за равновесната

изотерма на багрилото беше направен с помощта на моделите на Langmuir, Freundlich и Redlich-Peterson. Биосорбцията на CR върху биоматериала от селскостопански отпадъци беше ограничена главно от хемосорбция и/или дифузия в рамките на частиците. Изследванията показват, че отстраняването на CR включва елестростатични взаимодействия между отрицателно заредени багрилни SO_3^- групи и положително заредени адсорбентни повърхности, H-свързване между кислород- и азот-съдържащите функционални групи на CR и ВММС повърхността и хидрофобно-хидрофобни взаимодействия между багрилото и хидрофобни части на сорбент. Максималният биосорбционен капацитет на биомасата на *Zea mays* (q 4,83 mg g⁻¹) се наблюдава при pH 7.

The mechanism of Congo red (CR) biosorption by the agricultural waste material ball-milled maize cob (ВММС) biomass of *Zea mays* was studied by analyzing the effect of pH and biosorbent surface chemistry; the equilibrium and kinetic behavior of the sorbate/sorbent system were also investigated. Surface chemistry and morphology were characterized by potentiometric titration, pH of zero charge, FTIR analyses and digital microscopy (DM). The acidic and basic sites for the biomass were quantified as 3.68 and 5.25 mmol g⁻¹, respectively; therefore, the surface of the biomass was basic. The analysis of dye equilibrium isotherm data was done using the Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson models. CR biosorption on the agricultural waste biomaterial was mainly limited by chemisorption and/or intraparticle diffusion. The studies revealed that CR removal involved electrostatic interactions between negatively charged dye SO_3^- groups and positively charged adsorbent surfaces, H-bonding between the oxygen- and nitrogen-containing functional groups of CR and the ВММС surface and hydrophobic-hydrophobic interactions between the dye and sorbent hydrophobic parts. The maximum biosorption capacity of *Zea mays* biomass (q 4.83 mg g⁻¹) occurred at pH 7.

32. Georgieva, N. & Z. Yaneva, 2013. Study on SO_4^{2-} occurrence and distribution in two Bulgarian rivers. *Ecologica (Belgrade)*, 69, 25-32.

В настоящото изследване са оценени времевите вариации на концентрацията и пространственото разпределение на сулфати (SO_4^{2-}) в реките Бедечка и Сазлийка, област Стара Загора, България за периода декември 2009 – ноември 2010 г. Според експерименталните резултати повърхностните води на река Сазлийка по долното ѝ течение в близост до град Гълъбово се характеризират с най-високи концентрации на SO_4^{2-} , предимно през март (358,00 mg/L SO_4^{2-}), септември (106,00 mg/L SO_4^{2-}) и ноември 2010 г. (346,00 mg/L (SO_4^{2-}), превишавайки националните стандарти за качество за II категория повърхностни води (300,00 mg/L SO_4^{2-}), допустимата пределна концентрация за вода за напояване (300,00 mg/L SO_4^{2-}) и изискванията за повърхностни води, предназначени за водоземане на питейна вода и битово снабдяване (250,00 mg/L SO_4^{2-}). По този начин те биха могли да бъдат класифицирани като потенциални замърсители на речните води. Проучването на корелацията установи приложимостта на математически модели за описание на времевото разпределение на SO_4^{2-} в повърхностните води и на двете изследвани реки.

The temporal concentration variations and spatial distribution of sulfate (SO_4^{2-}) in Bedechka and Sazliika Rivers, Stara Zagora Region, Bulgaria, over the period December 2009 - November 2010, were assessed in the present study. According to the experimental results the surface water of Sazliika River along its downstream nearby Galabovo City characterized with the highest SO_4^{2-} , predominantly in March (358.00 mg/L SO_4^{2-}), September (106.00 mg/L SO_4^{2-}) and November 2010 (346.00 mg/L (SO_4^{2-}), surpassing the national quality standards for II category surface water (300.00 mg/L SO_4^{2-}), the allowable limit concentration for water for irrigation (300.00 mg/L SO_4^{2-}), and the requirements for surface water intended for drinking water abstraction and household supply (250.00 mg/L SO_4^{2-}). Thus, they could be classified as potential pollutants of the river

water. The correlation study established appreciable mathematical models for SO_4^{2-} temporal distribution in the surface waters of both investigated rivers.

33. Yaneva, Z.L., B.K. Koumanova & S.J. Allen, 2013. Applicability comparison of different kinetic/diffusion models for 4-nitrophenol sorption on *Rhizopus oryzae* dead biomass. Bulgarian Chemical Communications, 45, No. 2, 161-168. IF - 0.349

Нитрофенолите представляват един от най-предизвикателните класове замърсители, които изискват отстраняване от потоците от отпадъчни води поради тяхната небioresградимост и токсичност. Приложимостта на мъртвата биомаса на *Rhizopus oryzae* като алтернативен "екологичен" сорбент за отстраняване на 4-нитрофенол (4-NP) от водната фаза беше изследвана в това проучване. Оценява се ефектът от първоначалната концентрация на сорбат и масата на адсорбента върху кинетиката на адсорбцията. Експерименталните кинетични резултати бяха анализирани чрез поредица от уравнения за скорост/масопренос: псевдо-първи, псевдо-втори порядък модел, модел на Bangham, модел на вътрешно-частична дифузия и кинетично уравнение на Елович. Вероятно сорбцията на 4-NP върху мъртвата биомаса е била основно ограничена от хемосорбцията, но ролята на дифузията в рамките на частиците не може да бъде пренебрегната. Най-високата степен на усвояване на 4-NP, определена в скорошното проучване, е 94%.

Nitrophenols represent one of the most challenging classes of pollutants requiring removal from wastewater streams due to their non-biodegradability and toxicity. The applicability of *Rhizopus oryzae* dead biomass as an alternative "eco-friendly" sorbent for 4-nitrophenol (4-NP) removal from aqueous phase was investigated in this study. The effect of initial sorbate concentration and adsorbent mass on the kinetics of adsorption were evaluated. The experimental kinetic results were analyzed by series of rate/mass transfer equations: pseudo-first, pseudo-second order model, Bangham's model, intra-particle diffusion model, and Elovich kinetic equation. Probably, 4-NP sorption on the dead biomass was mainly limited by chemisorption, but the role of intraparticle diffusion could not be neglected. The highest extend of 4-NP uptake determined in the recent study was 94 %.

34. Kostadinova, G., N. Georgieva, Z. Yaneva, G. Petkov, M. Todorova & Ch. Miteva, 2013. Tundzha River water quality as a source for irrigation in agriculture. Bulgarian Journal of Agricultural Science, 19, No. 4, 635-643. IF - 0.136

Целта на изследването е да се изследва качеството на водите на река Тунджа в горното течение през лятото на 2010 г. по 25 физикохимични показателя и да се оцени тяхната пригодност за напояване в селското стопанство. За вземане на проби и подготовка на проби от вода са използвани международни ISO и BSS референции. Анализите на пробите бяха направени с оборудване Mrlti 340i/SET, спектрофотометрични методи и AAS. Установено е, че качеството на повърхностните води отговаря на стандартите за напояване по 23 показателя: температура, рН, проводимост, обща твърдост, Ca, Mg, разтворен кислород, БПК5, ХПК, амоний (NH_4^+), нитрити (NO_2^-), нитрати (NO_3^-), хлориди (Cl^-), сулфати (SO_4^{2-}), фосфати (PO_4^{3-}), K, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd и Cr(VI). Установени са отклонения от регламентираните стандарти за суспендирани твърди вещества и Mn. Корелационната матрица разкрива забележима взаимна връзка: между суспендирани твърди вещества-разтворен кислород, проводимост-BOD, обща твърдост-BOD и обща твърдост-проводимост (R^2 0,957 - 0,999), и между Mg-Ca; K-Ca; Mn-Ca; Mn-Mg;

Mn-K; Ni-K; Ni-Zn; Cd-Ca; Cd-Mg; Cd-K; Cd-Mn и Cd-Ni (R^2 0,951 - 0,999) в изследваните водни проби. Анализът на данните показва, че антропогенното въздействие върху водите на река Тунджа в изследваната зона не оказва влияние върху качеството на водата с оглед на приложимостта ѝ за напояване. Регистрираните отклонения от стандарта за качество на Mn могат да се обяснят с заустването на производствени и канализационни отпадни води от град Казанлък (46545 жители, голям индустриален център).

The aim of the study was to investigate the quality of Tundzha River water in the upper stream during the summer of 2010 by 25 physicochemical indices, and assessed their suitability for irrigation in agriculture. For sampling and sample preparation of water, international ISO and BSS references were used. Sample analyses were made by equipment Mrlti 340i/SET, spectrophotometric methods and AAS. It was established that the quality of the surface water corresponded to the standards for irrigation according to 23 indices: temperature, pH, conductivity, total hardness, Ca, Mg, dissolved oxygen, BOD5, COD, ammonium (NH_4^+), nitrites (NO_2^-), nitrates (NO_3^-), chlorides (Cl^-), sulfates (SO_4^{2-}), phosphates (PO_4^{3-}), K, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, Cd and Cr(VI). Deviations from the regulated standards were established for suspended solids and Mn. The correlation matrix revealed appreciable mutual relationship: between suspended solids-dissolved oxygen, conductivity-BOD, total hardness-BOD and total hardness-conductivity (R^2 0.957 - 0.999), and between Mg-Ca; K-Ca; Mn-Ca; Mn-Mg; Mn-K; Ni-K; Ni-Zn; Cd-Ca; Cd-Mg; Cd-K; Cd-Mn and Cd-Ni (R^2 0.951 - 0.999) in the studied water samples. Data analysis revealed that the anthropogenic impact on Tundzha River water in the investigated area does not affect water quality with a view to its applicability for irrigation purposes. The registered deviations from the quality standard for Mn could be explained by the discharge of industrial and sewage wastewaters from Kazanlak City (46545 inhabitants, large industrial center).

35. Todorova, M., N. Grozeva, L. Pleskuza, **Z. Yaneva** & M. Gerdgikova, 2014. Relationship between soil salinity and *Bassia hirsuta*, *Salicornia europaea* agg. and *Petrosimonia brachyata* distribution on the territory of Pomorie lake and Atanasovsko lake, *Agricultural Science and Technology*, **6**, No. 4, 465-470

В Черноморския биогеографски район на територията на България има само две солини – Атанасовско и Поморийско езеро. От 1980 г. северната част на Атанасовското езеро е обявена за природен резерват. От 1999 г. северната част на езерото е прекатегоризирана като Управляван природен резерват съгласно новия Закон за защитените територии. От 2001 г. Поморийското езеро е обявено за защитена местност. Целта на изследването е да се оцени връзката между солеността на почвата и разпространението на халофитните растения - *Salicornia europaea* aggr., *Bassia hirsuta* (L.) Asch. и *Petrosimonia brachiata* (Pall.) Vunge на територията на двете защитени територии. Периодът на изследване е от септември до октомври 2013 г. Взети са общо 22 почвени проби от дълбочина 0-20 cm. Във всяка точка за вземане на проби са събрани и съществуващите там съдови растения от *Salicornia europaea* aggr., *Bassia hirsuta* и *Petrosimonia brachiata*. Събраните почвени проби бяха анализирани за електрическа проводимост (ЕС), pH, съдържание на Cl^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- . Почвата от изследваната територия на Природен резерват „Атанасовско езеро“ се характеризира с алкална до силно алкална реакция и високо ниво на соленост. Наносът от защитена местност Поморийско езеро се характеризира с неутрална до алкална реакция и лека до висока соленост. *Salicornia europaea* образува популации на алкална почва, със соленост от 2 до 44 mS/cm, но доминира на почва с висока соленост, над 14 mS/cm. *Bassia hirsuta* образува популации върху почва с неутрална до умерено алкална реакция и от лека до висока соленост, с ЕС до 14 mS/cm. *Petrosimonia brachyata* образува популации на алкална почва, от лека до умерена соленост, със стойности на ЕС от 2 до 6 mS/cm.

In the Black Sea biogeographical region on the territory of Bulgaria there are only two Salinas – Atanasovsko lake and Pomorie lake. Since 1980 the north part of the Atanasovsko lake has been declared as a nature reserve. Since 1999 the northern a part of the lake has been re-categorized as Managed Nature Reserve according to the new Protected Areas Act. Since 2001 Pomorie lake has been declared as Protected Site. The aim of the study was to assess the relationship between soil salinity and halophyte plants distribution - *Salicornia europaea* aggr., *Bassia hirsuta* (L.) Asch. and *Petrosimonia brachiata* (Pall.) Bunge on the territory of both protected areas. The period of investigation was between September and October, 2013. A total of 22 soil samples were taken from a depth of 0-20 cm. In each sample taking point the vascular plants from *Salicornia europaea* aggr., *Bassia hirsuta* and *Petrosimonia brachiata* existing there, were also collected. The collected soil samples were analyzed for Electrical conductivity (EC), pH, Cl^- , CO_3^{2-} and HCO_3^- content. The soil from the studied territory of Atanasovsko lake Manage Nature Reserve was characterized with alkaline to strong alkaline reaction, and high level of salinity. The alluvial deposit from Pomorie lake Protected Site was characterized with neutral to alkaline reaction and light to high salinity. *Salicornia europaea* forms populations on alkaline soil, with salinity from 2 to 44 mS/cm, but dominates on high salinity soil, above 14 mS/cm. *Bassia hirsuta* forms populations on soil with neutral to moderate alkaline reaction and from light to high salinity, with EC up to 14 mS/cm. *Petrosimonia brachyata* forms populations on alkaline soil, from light to moderate salinity, with values of EC from 2 to 6 mS/cm