

ШУМЕНСКИ УНИВЕРСИТЕТ
“ЕПИСКОП КОНСТАНТИН ПРЕСЛАВСКИ”
ФАКУЛТЕТ ПО ПРИРОДНИ НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКА И АСТРОНОМИЯ“

Сениха Исмаил Салим

РАДИОЛОГИЧЕН, ЕЛЕМЕНТЕН И МИКРОБИОЛОГИЧЕН
АНАЛИЗИ НА КОМПОНЕНТИ НА ОКОЛНАТА СРЕДА И
ОЦЕНКА НА ВЛИЯНИЕТО ИМ ВЪРХУ ЗДРАВЕТО НА
ЧОВЕКА

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

Област на висшето образование: 4. Природни науки, математика и информатика
Професионално направление: 4.1 Физически науки
Докторска програма: Медицинска физика

Научни ръководители: доц. д-р Нина Архангелова Николова –Тодорова
доц. д-р Жени Димитрова Стоянова

ШУМЕН
2024 г.

Дисертационният труд е с обем 142 страници. Съдържа увод, три глави, заключение, приноси и използвана литература. Текстът е онагледен със 116 фигури и 30 таблици. Цитирани са 153 литературни източници. Към дисертационния труд има 3 приложения.

Докторантът е зачислен в докторантура редовна форма към Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Физика и астрономия“ при Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“ проведен на 12 април 2024 г. (Протокол № КД-01-08) със заповед на Ректор на ШУ (Заповед № РД-16-029/03.04.2024 г.).

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

ЕДРФА	Енерго-дисперсионен рентгенофлуоресцентен елементен анализ
МДК	Минимално детектируеми количества
МО	Микроорганизми
ПП	Природен парк
ADRA	Absorbed Dose Rate in Air
AEDR	Annual Effective Dose Rate
ELCR	Excess Lifetime Cancer Risk
GPS	Global Positioning System
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy
UNSCEAR	United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

СЪДЪРЖАНИЕ

АНОТАЦИЯ.....	4
ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИЯТА	5
1. Актуалност на проблема	5
2. Цели и задачи	6
3. Обем и структура.....	6
СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИЯТА	7
1. Глава първа. Методи за контрол на околната среда.....	7
2. Глава втора. Гама-спектрометричен и елементен анализи на проби от Природен парк „Шуменско плато “.....	8
2.1 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от почви	8
2.2 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от лечебни растения	15
2.3 Постигнати по-съществени резултати от проведения елементен анализ на проби от лечебни растения	20
3. Глава трета. Гама-спектрометричен, елементен и микробиологичен анализи на проби от Черно море	23
3.1 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от пясък.....	24
3.2 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от миди и плажен пясък	31
3.3 Постигнати по-съществени резултати от проведения елементен анализ на проби от миди	35
3.4 Постигнати по-съществени резултати от проведения микробиологичен анализ на проби от миди.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	42
НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ.....	44
СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИ	46
ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА	48

АНОТАЦИЯ

В настоящия дисертационен труд са представени проведените в продължение на няколко години изследвания, мотивирани от нарастващия антропогенен натиск върху околната среда на ПП „Шуменско плато“ и Българското Черноморие. В хода на изследванията за решаване на поставените задачи, свързани с контрол и оценка на състоянието на околната среда, са използвани ядрено-физични и микробиологичен методи.

Проведен е радиологичен анализ, както и качествен и количествен елементарен анализ на компоненти от ПП „Шуменско плато“. Резултатите са използвани за конструиране на карти на разпределението на радионуклидите в почви на територията на природния парк. Извършен е гама-спектрометричен количествен и качествен елементарен анализ на лечебни растения, събрани от територията на ПП „Шуменско плато“. Предложени са лечебни растения подходящи за използване като биоиндикатори при извършване на радиологичен мониторинг и мониторинг на околната среда свързан с качествено и количествено определяне на метали. Данните могат да бъдат използвани за по-обширен радиологичен и елементарен анализи, в резултат на което да се изчертае карта на замърсеността на изследвания район. Също така, могат да послужат и за извършване на сравнителен анализ на нивото на замърсяване с естествени радионуклиди в други райони на страната с подобни геофизични характеристики.

Извършени са гама-спектрометричен, елементарен и микробиологичен анализи на природни проби от Черно море. Резултатите са използвани при анализ на степента на замърсяване с радионуклиди, с химични елементи и микроорганизми в избрани обекти от Черно море. Конструирани са карти на разпределението на радионуклидите по Българското Черноморие и са пресметнати радиологичните индекси, свързани с безопасността на използване на плажовете в България. Направени са предположения, относно зависимостите на концентрациите на химичните елементи открити в ядките на мидите и развитието на микроорганизмите, открити в тях. Получените резултати дават възможност за получаване на една по-пълна картина за радиологичното състояние на околната среда по българските плажове.

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Актуалност на проблема

Въпросът за опазване на околната среда в съвременното общество е от първостепенно значение за запазване на екологичното равновесие. Влиянието на човека върху естествения радиационен фон, неограниченото разрастване на промишлеността и замърсяването, свързано с него, урбанизацията и химизацията на селскостопанското производство оказват пряко въздействие върху баланса в живата природа. Развитието на промишленото общество до голяма степен става за сметка на нарушаване на равновесните механизми в биосферата. Поради това изготвянето на правилна оценка за състоянието на околната среда е от особена важност както за предпазване на индивида от отрицателното въздействие на вредни отпадни вещества, така и за запазване на хармоничното взаимодействие и съществуване на всички представители на екосферата. Интерес представлява динамиката на взаимодействието между области, слабо засегнати от човешката дейност и такива, в които вече се наблюдава макар и минимална степен на замърсяване. Изучаването на елементния състав, концентрацията на радионуклидите и определянето на микроорганизмите (като част от екосистемите) са от особен интерес при съставянето на оценките на околната среда в съответните ареали. Определянето на съдържанието и проследяването на миграцията на радионуклиди и химични елементи в екосистемите и в техните отделни части са сложни за решаване задачи. Необходимо е да се провеждат непрекъснати наблюдения за тяхното съдържание, количество и поведение в природата (по какъв начин попадат в атмосферата, как се пренасят в почвата, водата, растенията, животинския и човешкия организми). Растенията са основен компонент на всяка екосистема и определянето на съдържанието на елементи и радионуклиди в тях е изключително важно. Тяхна специфична особеност е избирателно да извличат и акумулират химични елементи и радионуклиди. Други компоненти на околната среда отразяващи динамиката на замърсяванията са почвите и пясъците. Съставът на почвите и пясъците е близък до образуващите ги скали. Отделните части от общата верига „почва-флора-фауна“ дават възможност да

се направят изводи за степента на контаминация на средата, да се проследи миграцията на микроорганизми, нуклиди и химични елементи и да се направят прогнози за по-нататъшното разпространение на радионуклидите и други химични елементи в локален и глобален мащаб.

2. Цели и задачи

Целта на дисертационния труд е да се изследват и анализират характерни за околната среда компоненти, както и да се оцени възможното им въздействие върху здравето на човека. Работата ни се фокусира върху измервания, анализи и оценки на радиоактивността, на съдържанието на микроорганизми и на химични елементи в различни компоненти на екосистемите, резултатите от които да допринесат за разработването на подходи при оценка и контрол на околната среда.

За осъществяване на поставената цел са формулирани следните задачи:

- ✓ Провеждане на радиологичен анализ на състоянието на ПП „Шуменско плато“. Изследване на радионуклидния състав на проби от почва и лечебни растения, чрез гама-спектрометричен анализ.
- ✓ Провеждане на елементарен анализ на лечебни растения събрани от ПП „Шуменско плато“.
- ✓ Провеждане на радиологичен анализ на състоянието на Черно море. Изследване на радионуклидния състав на проби от миди и пясъци.
- ✓ Провеждане на микробиологичен и елементарен анализи на миди от Черно море.

3. Обем и структура

Дисертационният труд се състои от увод, списък на използваните съкращения, три глави, заключение, използвана литература, приложения, научни и научно-приложни приноси и публикации.

В първа глава, състояща се от три раздела, е направен кратък обзор на някои методи за контрол на околната среда, които се прилагат при анализ на съдържанието на радионуклиди, качествен и количествен елементарен анализ и микробиологичен анализ на природни проби.

Глава втора включва четири раздела посветени на радиологична оценка на ПП „Шуменско плато“ и елементарен анализ на лечебни растения.

Трета глава включва пет раздела, които са свързани с оценки на природни проби от Българското Черноморско крайбрежие. Запознава с проведените гама-спектрометричен, елементарен и микробиологичен анализи на проби от Черно море.

Приложенията към дисертацията са 3 на брой и включват систематизирани резултати и данни от измерванията. Цитираните заглавия са 153.

Изследванията по дисертацията са извършени в: Шуменски университет „Епископ Константин Преславски“ – лаборатория по „Ядрена физика и радиоекология“ и лаборатория по „Микробиология“, Института за ядрени изследвания и ядрена енергетика при БАН, гр. София – лабораторията за рентгено-флуоресцентен елементарен анализ и в Регионалната лаборатория – Бургас към Изпълнителна агенция по околна среда.

СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Глава първа. Методи за контрол на околната среда

Направен е кратък обзор на някои методи за контрол на околната среда, които се прилагат при анализ на съдържанието на радионуклидите, качествен и количествен елементарен анализ, микробиологичен анализ на природни проби. В първи раздел са разгледани основни типове детектори, които се използват при определяне на общата гама-активност на пробите. Разгледани са някои от индексите, използвани при определянето на степента на радиационна опасност на изследваните обекти. Втори раздел включва методи за качествен и количествен елементарен анализ, чрез спектрометрия с индуктивно свързана плазма и чрез използване на рентгенови и гама-излъчватели. В раздел три се акцентира на методиката използвана за провеждане на микробиологичен анализ.

2. Глава втора. Гама-спектрометричен и елементен анализи на проби от Природен парк „Шуменско плато“.

Тази глава е посветена на оценка на околната среда на ПП „Шуменско плато“, който е част от европейската екологична мрежа „Натура 2000“. Защитената зона е с площ 3930,7 ha, в която попада и резерват „Букака“ с горски масив от стогодишни дървета от мизийски бук [1]. Представените гама-спектрометричен и елементен анализи, на проби от почви и лечебни растения, са проведени в продължение на няколко години. Радиологичното проучване на почвите и растенията е важно от гледна точка на получаване на резултати свързани с последващи анализи на радиационно въздействие и радиационна защита на околната среда.

В раздел първи са представени физикогеографските характеристики на ПП „Шуменско плато“. Във втори раздел са описани методите на пробовземане и пробоподготовка на почви. Представени са резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от почви, събрани от ПП „Шуменско плато“, както и резултати от статистическия анализ на данните. Резултатите са използвани за конструиране на карти на разпределението на радионуклидите на територията на природния парк. Раздел втори включва данни от гама-спектрометричния анализ, проведен на лечебните растения събрани от ПП „Шуменско плато“. Резултатите от статистическия анализ, приложен на получените данни е едно доказателство за възможността за успешно приложение на гама-спектрометричния метод при оценка на радиологично състояние на даден ареал. Трети раздел представя резултати от анализа на съдържанието на някои елементи в проби от лечебни растения събрани от ПП „Шуменско плато“ и проведения статистически анализ, използвайки получените концентрации на химични елементи.

2.1 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от почви

Пробовземането на 19 почвени проби беше извършено през месец ноември 2016 година. Пробите бяха събрани от различни места в Природен парк „Шуменско плато“. Резултатите за специфичните активности на някои по-значими радионуклиди в

Bq/kg, получени след проведения гама-спектрометричен анализ на почви са:

✓ В пробите от почви събрани в района на ПП „Шуменско плато” бяха открити радионуклидите: ^{214}Bi , ^{214}Pb , ^{212}Pb , ^{208}Tl , ^{228}Ac , ^{212}Bi , ^{40}K , ^7Be и ^{137}Cs .

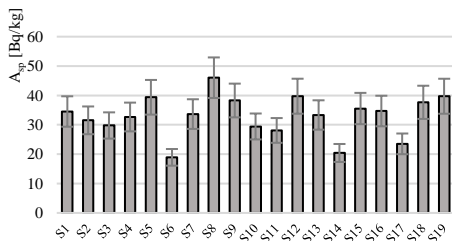
✓ Специфичната активност определена за ^{238}U е минимална в проба S14 (по пътя към с. Новосел) със стойност $15,72 \pm 2,36$ Bq/kg, а максимална за проба S18 (по пътя до резерват „Букака“) – $35,39 \pm 5,31$ Bq/kg (Фиг. 2.1 а).

✓ Специфичната активност пресметната за ^{232}Th е минимална в проба S3 събрана от Ченгел табия - $11,13 \pm 1,67$ Bq/kg и максимална в проба S7 събрана в близост до пещера Русалка - $22,37 \pm 3,36$ Bq/kg (Фиг. 2.1 б).

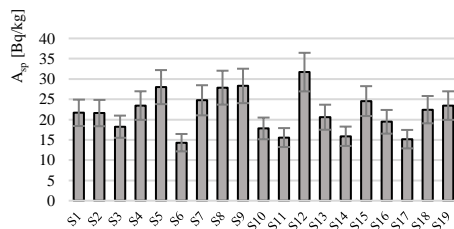
✓ Специфичните активности отчетени за ^{40}K са в интервал от 470 до 780 Bq/kg. Изключение правят само пробите събрани от Ченгел табия (S3) и от Казъл тепе (S6), чиито най-ниска и най-висока отчетени стойности са съответно 336 Bq/kg и 877 Bq/kg (Фиг. 2.1 в).

✓ Техногенният радионуклид ^{137}Cs беше открит във всички проби с изключение на почвените проби събрани от Черкез табия (S11) и летище Висока поляна (S17). Най-висока стойност за специфичната активност беше отчетена за проба събрана от Военната база (S16) - $27,64 \pm 4,15$ Bq/kg, а най-ниска за проба от Ченгел табия (S3) – $7,01 \pm 1,05$ Bq/kg (Фиг. 2.1 г).

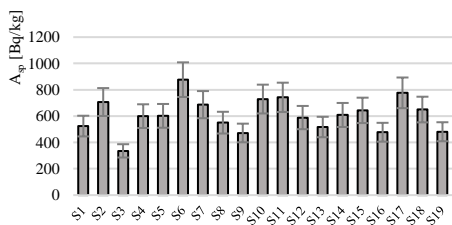
Получените резултати от измерванията бяха използвани за визуализация на пространственото разпределение. Картите на разпределение позволяват да се допълни липсващата информация за радиоактивността в точки без достъп за пробовземане. Изчертавани са карти на разпределението на гама-фона (Фиг. 2.2), специфичните активности на откритите радионуклиди и пресметнатите радиологични индекси, спрямо GPS координатите на точките на пробовземане.



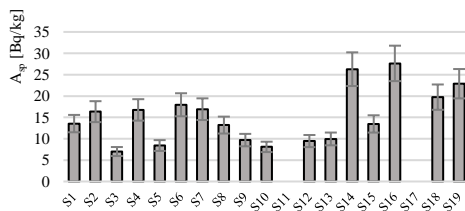
а)



б)



в)



г)

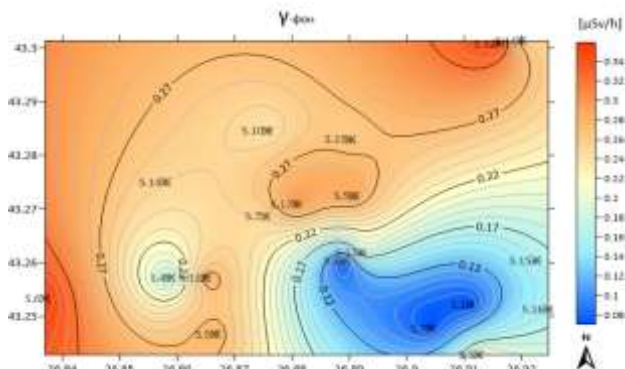
Фиг. 2.1 Графично представяне на специфичните активности на а) ^{238}U , б) ^{232}Th , в) ^{40}K и г) ^{137}Cs в почвените проби

От формираните прогнозни карти (Фиг. 2.3) се наблюдават следните зависимости:

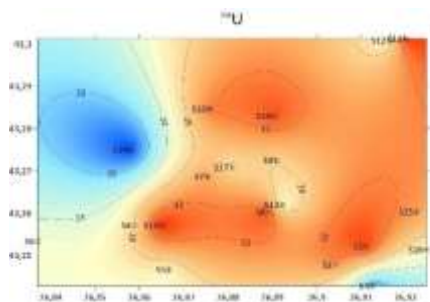
✓ Прогнозното разпределение на ^{40}K определя минимални стойности в южните части, а максимални в западната област (Фиг. 2.3 в).

✓ Плътностното разпределение на специфичната активност на ^{232}Th наподобява това на разпределението на ^{238}U . Според прогнозните карти в района на Ченгел табия (S3) и пътя за с. Новосел (S4) съответните радионуклиди са с относително ниско съдържание. Високи стойности („горещи точки“) се наблюдават по пътя до резерват „Букака“ (S18) и в района на туристически заслон „Теменуга“ (S1) (Фиг. 2.3 а и б).

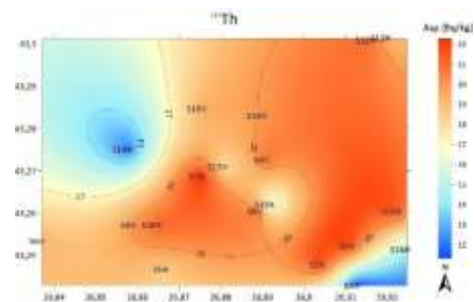
✓ „Горещи точки“ (максимални стойности) в разпределението на ^{137}Cs са Военна база (S16) и по пътя за Новосел (S14). Минимални са стойностите в северната част на Шуменското плато и пещера Русалка (Фиг. 2.3 г).



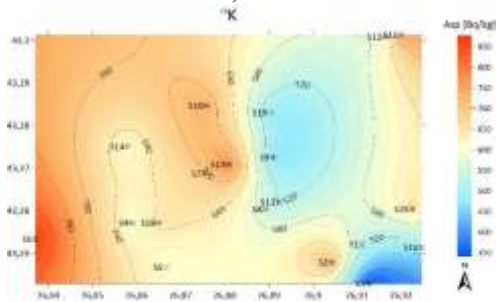
Фиг. 2.2 Карта на разпределението на радиационния гама-фон на територията на ПП „Шуменско плато“



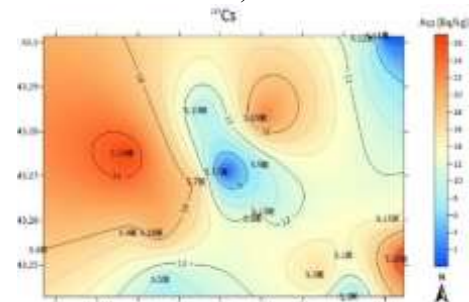
а)



б)



в)



г)

Фиг. 2.3 Карти на разпределението на а) ^{238}U , б) ^{232}Th , в) ^{40}K и г) ^{137}Cs в почвените проби, събрани от ПП „Шуменско плато“

Получените средни стойности за коефициентите свързани с радиационния риск са:

- ✓ мощността на абсорбираната гама доза във въздуха ($ADRA$) е 52,36 nGy/h, при световни средни стойности съгласно UNSCEAR 2000 [2] – 59 nGy/h;
- ✓ годишната ефективна доза ($AEDR$) е 0,32 mSv/y, при световни средни стойности – 0,48 mSv/y;
- ✓ радиевият еквивалент (Ra_{eq}) е 102,52 Bq/kg, при световни средни стойности от 370 Bq/kg;
- ✓ годишната индивидуална ефективна доза на открито (E_{out}) е 0,06 mSv/y;
- ✓ индексът на външна опасност (H_{ex}) е 0,28 Bq/kg, при световна норма от 1 Bq/kg;
- ✓ индексът на вътрешна опасност (H_{in}) е 0,35 Bq/kg, при световна норма от 1 Bq/kg;
- ✓ рискът от рак през целия живот ($ELCR$) е $1,95 \times 10^{-3}$;
- ✓ индексът на радиационна опасност (I_γ) е 0,79 mSv, при световна при препоръчана стойност по-малка от 1 mSv, съответстваща на годишна ефективна доза по-малка от 1 mSv/y.

Нивата на индексите на радиационна опасност варират пространствено в района на проведените от нас изследвания. Картите на прогнозното разпространение показват, че най-високите нива на активност на радиологичните параметри на радиологична опасност $ADRA$, $AEDR$, Ra_{eq} , E_{out} , H_{ex} , H_{in} , $ELCR$ и I_γ са съсредоточени в централната част на платото. Изключение правят „горещите точки“ S2 (Паметник на курсистите) и S6 (Казъл тепе). Отново в района на Ченгел табия (S3) прогнозните стойности са най-ниски.

С цел оценка на получените резултати беше проведен многокомпонентен статистически анализ чрез софтуерния продукт IBM SPSS Statistics 19. Генерирани са честотни разпределения, статистически тест на Пиърсън, статистически параметри и клъстерен анализ.

Получените честотни разпределения за откритите радионуклиди са представени на Фиг. 2.4. Процентното

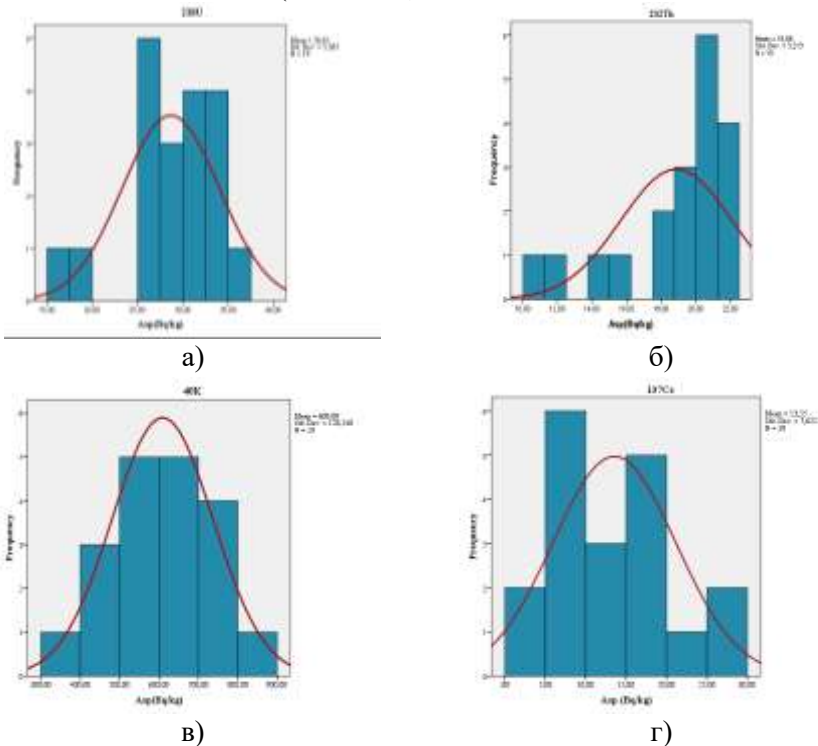
разпределение в интервали се интерпретира добре от посочените графики:

✓ В интервал от 25 до 35 Bq/kg попадат 84,2% от специфичните активности определени за ^{238}U (Фиг. 2.4 а);

✓ В интервал от 17,5 до 22,5 Bq/kg попадат 79% от специфичните активности определени за ^{232}Th (Фиг. 2.4 б);

✓ В интервал от 400 до 800 Bq/kg попадат 89,5% от специфичните активности определени за ^{40}K (Фиг. 2.4 в);

✓ В интервал от 7 до 20 Bq/kg попадат 75 % от специфичните активности за ^{137}Cs (Фиг. 2.4 г).



Фиг. 2.4 Честотно разпределение на а) ^{238}U , б) ^{232}Th , в) ^{40}K и г) ^{137}Cs в почвените проби, събрани от ПП „Шуменско плато“

За установяване на връзката между отделните величини е направен статистически тест на Пийърсън за 12 променливи – ^{238}U ,

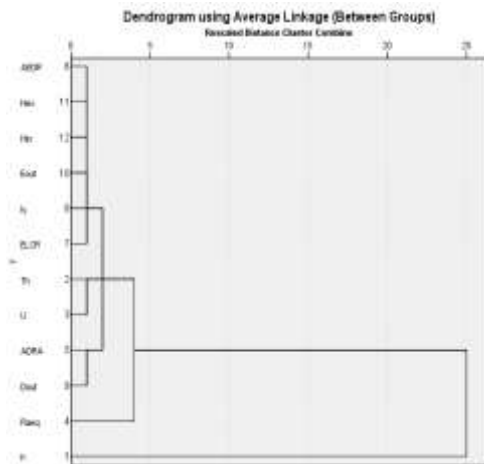
^{232}Th , ^{40}K , *ADRA*, *AEDR*, *R_{aeq}*, *H_{ex}*, *H_{in}*, *D_{out}*, *E_{out}*, *I_γ* и *ELCR* (Таблица 2.1. Всички получени стойности са положителни числа, което показва че величините имат линейна връзка помежду си.

Таблица 2.1 Коэффициенти, получени чрез корелация на Пийрсън

	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	<i>ADRA</i>	<i>AEDR</i>	<i>R_{aeq}</i>	<i>H_{ex}</i>	<i>H_{in}</i>	<i>D_{out}</i>	<i>E_{out}</i>	<i>I_γ</i>	<i>ELCR</i>
^{238}U	1											
^{232}Th	0,81	1										
^{40}K	0,25	0,39	1									
<i>ADRA</i>	0,69	0,78	0,85	1								
<i>AEDR</i>	0,69	0,78	0,85	1	1							
<i>R_{aeq}</i>	0,73	0,81	0,83	0,99	0,99	1						
<i>H_{ex}</i>	0,73	0,81	0,83	0,99	0,99	1	1					
<i>H_{in}</i>	0,84	0,86	0,72	0,96	0,96	0,98	0,98	1				
<i>D_{out}</i>	0,73	0,81	0,83	0,99	0,99	1	1	0,98	1			
<i>E_{out}</i>	0,73	0,81	0,83	0,99	0,99	1	1	0,98	1	1		
<i>I_γ</i>	0,68	0,77	0,87	0,99	0,99	1	1	0,97	1	1	1	
<i>ELCR</i>	0,69	0,77	0,86	0,99	0,99	1	1	0,97	1	1	1	1

На същите параметри беше проведен и клъстерен анализ, данните от който са представени на Фиг. 2.5. Клъстер I е съставен от два подклъстера включващи *AEDR*, *H_{ex}*, *H_{in}*, *E_{out}*, *I_γ*, *ELCR*, *ADRA* и *D_{out}*, в единия и *R_{aeq}*, Th и U в другия подклъстер. Откъдето следва, че голяма част от естествената радиоактивност се дължи на гама-излъчващите радионуклиди от семействата на ^{232}Th и ^{238}U . Клъстер II включва само ^{40}K , от което следва, че този радионуклид не играе съществена роля при сформирването на радиационните коэффициенти.

Данните от статистическият анализ показват ясна връзка между отделните радионуклиди открити в пробите, както и между радионуклидите и радиологичните коэффициенти.



Фиг. 2.5 Клъстерен анализ на радионуклидите и радиологичните параметри определени за почвените проби събрани от ПП „Шуменско плато“

2.2 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от лечебни растения

Обект на изследването са широко разпространени и познати лечебни растения [3]. Събрани са проби от 8 вида лечебни растения от територията на ПП „Шуменско плато“ – бял равнец (*Achillea millefolium* L.), жълт равнец (*Achillea clypeolata* Sm.), обикновена синя жлъчка (*Cichorium intybus* L.), широколист живовляк (*Plantago major* L.), ланцетолист живовляк (*Plantago lanceolata* L.), жълт кантарион (*Hypericum perforatum* L.), лопен (*Verbascum densiflorum* Bertol.) и бяло еньовче (*Galium mollugo* Mill.), както и прилежащи към растенията почви. Анализирани са общо 20 проби от растенията. Открити са само естествени радионуклиди – ^{232}Th , ^{238}U , ^{40}K , ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{208}Tl и ^{228}Ac .

В белят равнец концентрацията на радионуклидите ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{208}Tl и ^{228}Ac е разпределена приблизително в еднакви количества в отделните части на растението. Изключение прави ^{228}Ac , който е регистриран само в листата и стъблата на растението (Фиг. 2.6 а).

Подобно е поведението на радионуклидите, открити в жълтия равнец. В най-малки количества се натрупва ^{208}Tl , който е

регистриран в цвета и листата на растението. Изключение в равномерното разпределение прави отново само ^{228}Ac , който се открива в листата (Фиг. 2.6 б).

Специфичните активности определени за радионуклидите в пробите от бяло еньовче са близки в отделните части на растението. Изключение отново правят резултатите получени за ^{228}Ac , който се натрупва само в цвета на бялото еньовче (Фиг. 2.6 в).

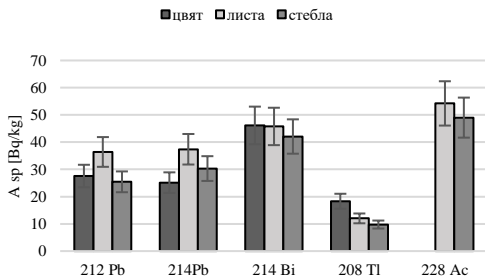
^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{214}Bi , ^{208}Tl и ^{228}Ac се откриват във всички части на лопена. Най-ниски стойности се наблюдават за ^{208}Tl , а най-интензивно е натрупването на ^{214}Pb в цвета – 153 Bq/kg, докато в листата и стъблата, концентрацията е от 21 до 28 Bq/kg (Фиг. 2.6 г).

Разпределението на изследваните радионуклиди в жълтия кантарион е неравномерно (Фиг. 2.6 д). След анализа е установено, че ^{212}Pb и ^{228}Ac се натрупват единствено в цветовете и стъблата на жълтия кантарион, а ^{214}Pb – в стъбла и листа. В трите изследвани части на жълтия кантарион се откриват ^{214}Bi и ^{208}Tl , като най-висока е концентрацията на ^{214}Bi , който се натрупва в цветовете на лечебното растение.

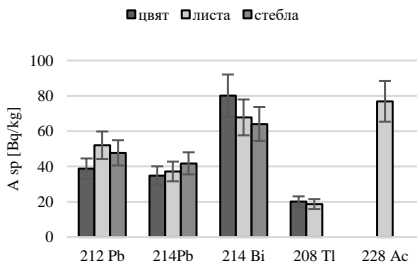
В обикновената синя жлъчка разпределението на радионуклидите е равномерно. Анализът показва тенденция на натрупване в по-голямо количество в листата (Фиг. 2.6 е).

В пробата от широколистен живовляк са определени пониски концентрации на радионуклидите, отколкото стойностите измерени в пробата от ланцетолистен живовляк (Фиг. 2.7). Най-високи са стойностите за ^{214}Bi и ^{228}Ac .

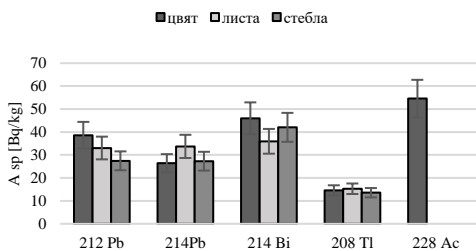
Специфичните активности получени за ^{40}K за всички проби са в интервала от 860 до 2200 Bq/kg. Изключение прави само стойността получена за ланцетолистен живовляк – 2912 Bq/kg (Фиг. 2.8 и Фиг. 2.7 б).



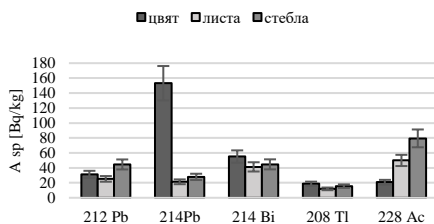
а) бял равнец



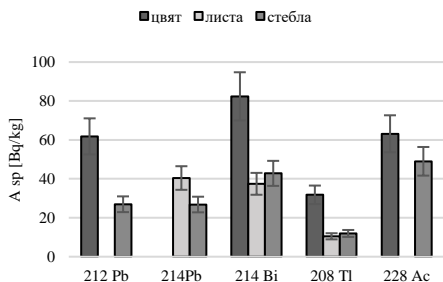
б) жълт равнец



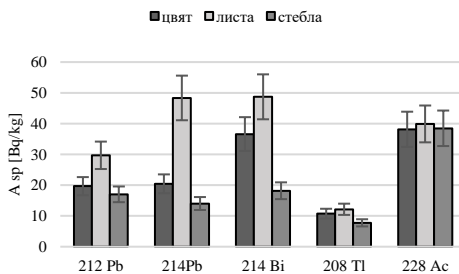
в) бяло сньовче



г) лопен

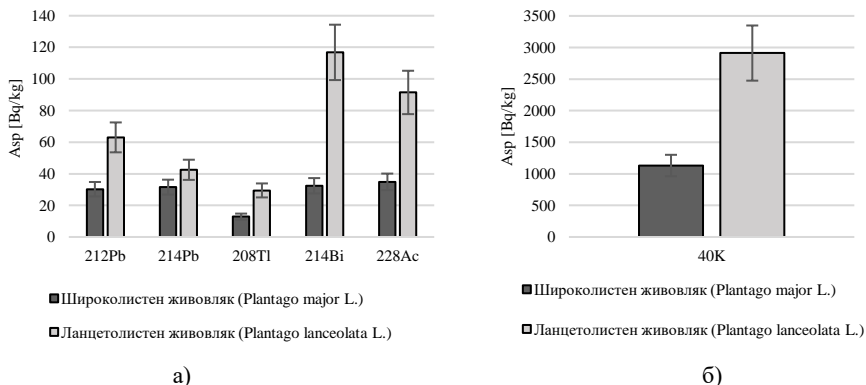


д) жълт кантарцион

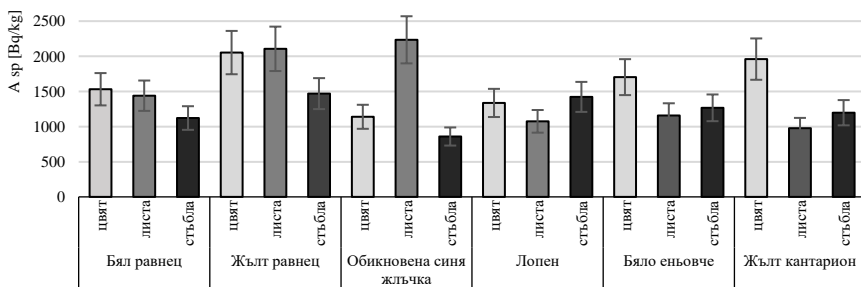


е) синя жлъчка

Фиг. 2.6 Графично представяне на специфичните активности на регистрираните радионуклиди в отделните части на лечебни растения



Фиг. 2.7 Графично представяне на специфичните активности на регистрираните радионуклиди (а – ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{208}Tl , ^{214}Bi и ^{228}Ac ; б – ^{40}K) в широколистен и ланцетолистен живовляк



Фиг. 2.8 Графично представяне на специфичните активности на ^{40}K в пробите от лечебни растения

Трансфер факторът бе изчислен за всеки радионуклид, като се използва определената специфична активност на растителните и прилежащите почвени проби. Пресметнати са факторите на трансфер за отделните части на изследваните лечебни растения. Най-високи коефициенти на преминаване са отчетени за ^{40}K с диапазон 2,05-6,1. Най-ниската стойност за коефициента на преминаване е за ^{232}Th в цвят от бял равнец – 0,03. В повечето от растенията, за които се провежда изследването на трансферният фактор, той варира в реда $^{40}\text{K} > ^{214}\text{Bi} > ^{228}\text{Ac} > ^{208}\text{Tl} > ^{214}\text{Pb} > ^{212}\text{Pb} > ^{238}\text{U} > ^{232}\text{Th}$.

Като биоиндикатори при евентуално замърсяване на околната среда могат да бъдат използвани:

- Цветове на лопен – ^{238}U , ^{214}Pb и ^{208}Tl ;
- Ланцетолистен живовляк – ^{40}K , ^{232}Th , ^{214}Bi , ^{228}Ac и ^{212}Pb .

С цел оценка на получените резултати по отношение на риска от дозово натоварване, свързано с приемът на лечебни растения, са изчислени радиологични коефициенти. В белия равнец, жълтия равнец и в обикновената синя жлъчка радиологичните индекси имат максимални стойности в листата, а минимални в стъблата. Докато в бялото еньовче, лопена и жълтия кантарион максимални стойности се наблюдават в цветовете, а минимални – в листата.

Оценените радиологични параметри за пробите от изследваните растения, които са едни от най-често използваните в народната медицина, показват минималните и максималните стойности за радиологична опасност за изследвания ареал. Максимални стойности за всички пресметнати индекси на радиационна опасност са получени за ланцетолистния живовляк, а минимални стойности – за стъблата на обикновената синя жлъчка.

Ефективната доза при поглъщане на естествени радионуклиди, която се прилага при проби от лечебни растения, е далеч по-ниска от граничната стойност $0,3 \text{ mSv/y}$ [2]. Според UNSCEAR 2000 [2] общата експозиция на човек от поглъщане на първични земни радионуклиди, не трябва да надвишава $290 \mu\text{Sv/y}$, (принос на ^{40}K – $170 \mu\text{Sv/y}$, от ^{238}U и ^{232}Th до $120 \mu\text{Sv/y}$). В тази връзка са пресметнати стойностите за прагова норма за консумация (I_p). Пресметнати са данните, според които дадено лице може да бъде изложено на минимално радиологично натоварване при ниво на потребление под праговите стойности. Най-висока стойност е получена за стъблата на синята жлъчка – $94,76 \text{ kg/y}$, а най-ниска за ланцетолистен живовляк – $28,19 \text{ kg/y}$. Ниво на потребление, малко над праговите стойности, предполага радиологични рискове за здравето на човек.

С цел класификация и идентификация на подобни характеристики сред естествените радионуклиди и радиологични параметри в растенията беше проведен клъстерен анализ.

Приложен е методът на средното разстояние между групите. В получените дендрограми за изследваните лечебни растения се наблюдава приблизително еднакво поведение в разпределението на радиологичните параметри. В двата статистически значими клъстера бяха групирани 12 параметъра. Клъстер I се състои от два подклъстера. В единият са включени R_{eq} и D_{tot} , а във вторият са индексите $AEDR$, $ADRA$, H_{ex} , H_{in} , Th , U , E_{tot} , I , $ELCR_{tot}$ и E_{ave} . В клъстер II присъства ^{40}K . От този анализ на клъстерите става ясно, че индексите на опасност се дължат главно на концентрацията на ^{238}U и ^{232}Th . Общата мощност на погълнатата доза и радиевият еквивалент се дължат както на ^{238}U и ^{232}Th , така и на концентрацията на ^{40}K в изследваните проби.

Връзката между отделните величини за всяко едно от лечебните растения е представена чрез статистически тест на Пийърсън на 13 радиоактивни променливи. Корелационните матрици за синя жлъчка и бяло еньовче показват стопроцентова положителна линейна корелация между радиологичните коефициенти.

В матрицата на Пийърсън получена за бял равнец има една отрицателна пресметната стойност – връзката между ^{40}K и ^{232}Th , т.е. зависимостта между двете променливи е обратна. Корелационната матрица построена за лопен сочи, че 12,82% от получени стойности са отрицателни числа, най-голям брой са в корелация с ^{232}Th . Всички останали отношения, в Пийърсън матриците за лечебните растения, са положителни числа, което показва че величините имат линейна връзка помежду си.

2.3 Постигнати по-съществени резултати от проведения елементарен анализ на проби от лечебни растения

В трети раздел към втора глава са представени резултати от проведения рентгенофлуоресцентен елементарен анализ (ЕДРФА). За целите на анализа са избрани лечебни растения, които са характерни за платото [1]. Такива са широколистен живовляк (*Plantago major* L.), ланцетолистен живовляк (*Plantago lanceolata* L.), жълт кантарион (*Hypericum perforatum* L.), бял равнец (*Achillea millefolium* L.) и обикновена синя жлъчка (*Cichorium intybus* L.). Използването на лечебни растения като биоиндикатори за качеството на околната среда е възможно благодарение на

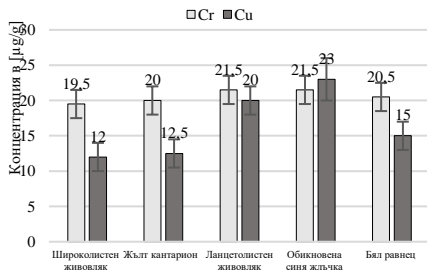
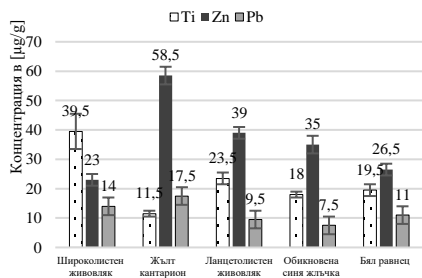
широкото им разпространение и на способността им да реагират на промени в нивата на замърсяване или на наличието на определени вещества. През последните години, специално внимание беше отделено на тежките елементи като олово, цинк и кадмий поради техните токсични, мутагенни и канцерогенни ефекти. По степен на опасност тежките метали се разделят на три групи [4], като най-опасни за здравето на човека са тези от първа група:

- I група – Hg, Cd, Pb, As, Se, Zn, Ti;
- II група – Co, Ni, Mo, Cu, Cr;
- III група – Ba, V, Mn, Sr, Al.

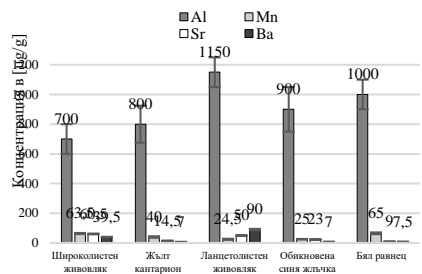
В растителните проби бяха открити следните 12 химични елементи: Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba и Pb. От първа група на опасност в пробите са открити елементите Zn, Ti и Pb с регистрирани най-високи концентрации за Zn, които попадат в интервала 23-59 $\mu\text{g/g}$ (Фиг. 2.9 а). Открити са два химични елементи от втора група на опасност – Cu и Cr, които са с близки стойности на концентрации в лечебните растения (Фиг. 2.9 б). Най-висока стойност е отчетена за Cu в от интервал 12-23 $\mu\text{g/g}$. В пробите са открити най-много елементи от трета група на опасност – Sr, Ba, Mn и Al (Фиг. 2.9 в). Алуминият е с най-високо съдържание с концентрации от 700 до 1150 $\mu\text{g/g}$. В пробите са открити и други химични елементи като Fe, Br и Rb (Фиг. 2.9 г). От тях елементът с най-висока концентрация е Fe, който е отчетен в диапазона 52-752 $\mu\text{g/g}$.

Като биоиндикатори при евентуално замърсяване на околната среда могат да бъдат използвани:

- Широколистен живовляк – Fe, Ti, Sr, Br, Ba, Al и Mn;
- Ланцетолистен живовляк – Al, Ba и Sr;
- Жълт кантарион – Zn, Al и Pb;
- Обикновена синя жлъчка – Cu и Al;
- Бял равнец – Al.

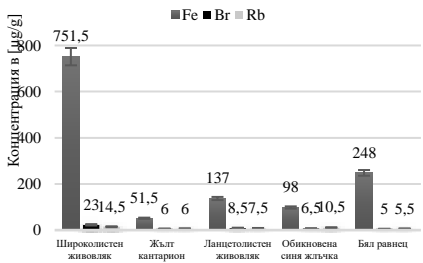


а) I-ва група



в) III-та група

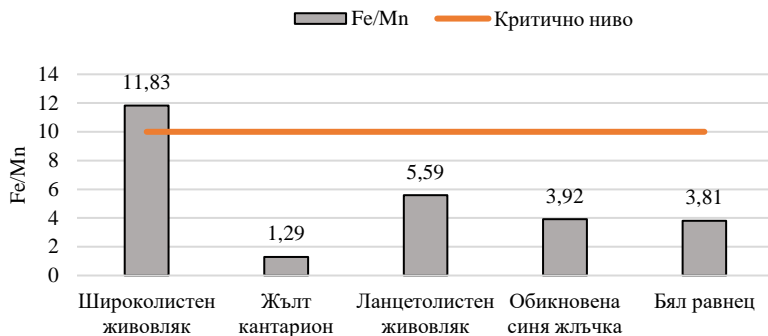
б) II-ра група



г) други

Фиг. 2.9 Графично представяне на концентрацията на откритите химичните елементи в лечебни растения по степен на опасност

Повишеното съдържание на Fe в пробите може да доведе до намаляване на усвояването на Mn (манганов дефицит) [5]. На Фиг. 2.10 са представени графично отношенията на Fe и Mn в изследваните проби от което следва, че в пробите с изключение на тези от Широколистния живовляк се наблюдава дефицит на манган, поради факта, че стойностите на отношението на Fe/Mn са под критичната граница.



Фиг. 2.10 Графично представяне на отношението между Fe/Mn в изследваните лечебни растения, събрани от ПП „Шуменско плато“

3. Глава трета. Гама-спектрометричен, елементарен и микробиологичен анализи на проби от Черно море

Трета глава включва пет раздела, които са свързани с оценки на природни проби от Българското Черноморско крайбрежие. Тя запознава с проведените гама-спектрометричен, елементарен и микробиологичен анализи на проби от Черно море. С нарастване на антропогенния натиск (туризъм, застрояване и т.н.) по нашето Черноморско крайбрежие, нараства и замърсяването на морската среда. Едно от големите екологични предизвикателства представлява замърсяването на Черно море.

Раздел първи съдържа кратко описание на физикогеографските характеристики на Черно море [6]. Във втори раздел е представен радиологичен обзор на Черно море. Направен е анализ на активността на проби от пясък от Българското Черноморие и е описано приложението на пясъците като радиологичен индикатор на околната среда. Въз основа на резултатите са направени радиологични карти на Българското Черноморие. Раздел три съдържа анализ на активността на проби от черна мида (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck) и плажен пясък. Представено е значението на *Mytilus galloprovincialis* като био- и радиологичен индикатор за състоянието на околната среда. Изложени са резултати от пресметнати радиологични индекси и статистически анализи върху тях. В раздел четири е представен анализ на съдържанието на тежки елементи в проби от черна мида,

сравнени с максимално допустими стойности за замърсители в храните. Пети раздел е посветен на микробиологичен анализ на проби от черна мида. Представени са изводи свързани с влиянието на тежки метали върху развитието на откритите микроорганизми.

3.1 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от пясък

Като част от радиологичното проучване за оценка на естествената радиоактивност в околната среда, бяха анализирани проби от пясък от плажната ивица на Българското Черноморие. Пробовземането беше извършено през 2019 година. Общо 33 повърхностни пясъчни проби бяха събрани от Българското Черноморско крайбрежие – от Дуранкулак до с. Резово.

В пробите са установени естествени радионуклиди от Уран-радиево и Ториево радиоактивни семейства, както и радионуклида ^{40}K . В част от пробите беше открит и техногенния нуклид ^{137}Cs .

Резултатите за специфичните активности, получени след проведения гама-спектрометричен анализ на пясъци могат да бъдат обобщени по следния начин:

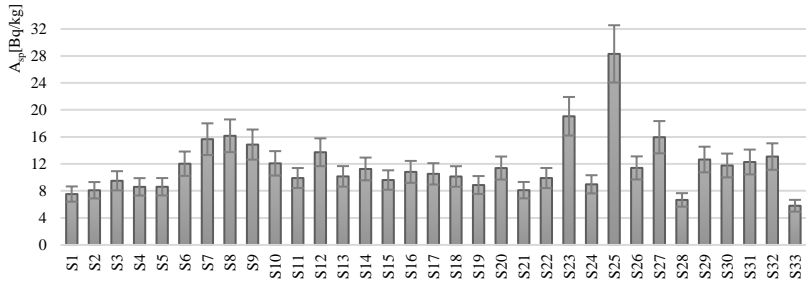
✓ Специфичните активности за ^{238}U са в интервала между 6 и 28 Bq/kg, като най-ниска стойност $5,80 \pm 0,87$ Bq/kg е в проба S33 (плаж Резово), а най-висока отново е стойността, получена за пясък събран от плаж Иракли (S25), с получена специфична активност $28,30 \pm 4,25$ Bq/kg (Фиг. 3.13).

✓ Измерените специфични активности за ^{232}Th са в интервал от 3 до 12 Bq/kg с изключение отново на S25, за която пресметнатата специфична активност е $19,06 \pm 2,86$ Bq/kg (Фиг. 3.5).

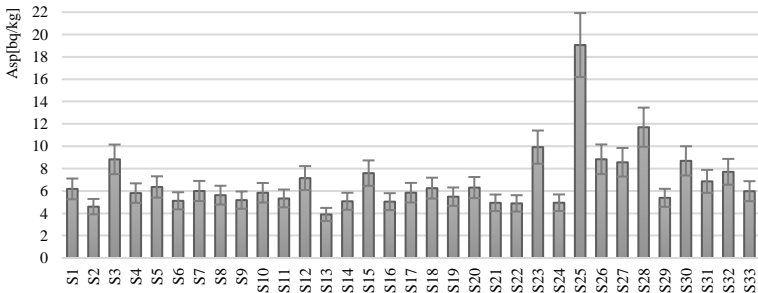
✓ Стойностите, получени за специфичните активности на ^{40}K в пробите от пясък са в интервала от 200 до 700 Bq/kg. Най-висока стойност е отчетена за S14, събрана от плаж Рапонги, гр. Варна (Фиг. 3.10), а най-ниска в с. Тюленово (S4). Според UNSCEAR, средните световни концентрации на активност в плажен пясък от зони с нормална радиоактивност са както следва: 25 Bq/kg за ^{232}Th и ^{238}U и 370 Bq/kg за ^{40}K .

✓ В единайсет от пробите е открит техногенния радионуклид ^{137}Cs , като концентрацията му е в интервала от 1,4 до

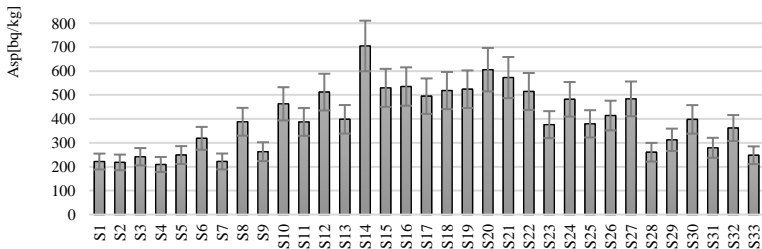
3,4 Вq/kg. Най-висока отчетена стойност е за проба, която е събрана от плаж Каварна – S6 (Фиг. 3.11).



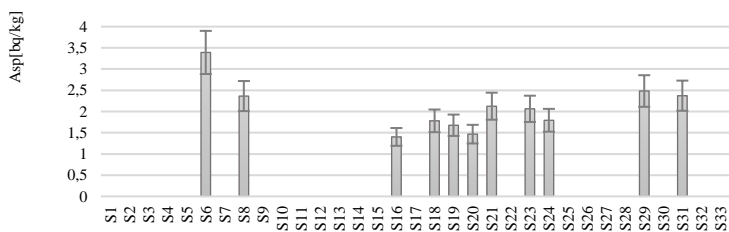
Фиг. 3.1 Графично представяне на специфичните активности на ^{238}U в проби от пясък



Фиг. 3.2 Графично представяне на специфичните активности на ^{232}Th в проби от пясък



Фиг. 3.3 Графично представяне на специфичните активности на ^{40}K в проби от пясък



Фиг. 3.4 Графично представяне на специфичните активности ¹³⁷Cs в проби от пясък

Използвайки пресметнатите специфични активности беше направен геостатистически анализ на изотопното разпределение по черноморското крайбрежие на България. На Фиг. 3.5 са представени изработени карти на радионуклидите, регистрирани в пясъчните проби, спрямо GPS координатите на точките на пробовземане, чрез програмата Surfer 20.1.195.

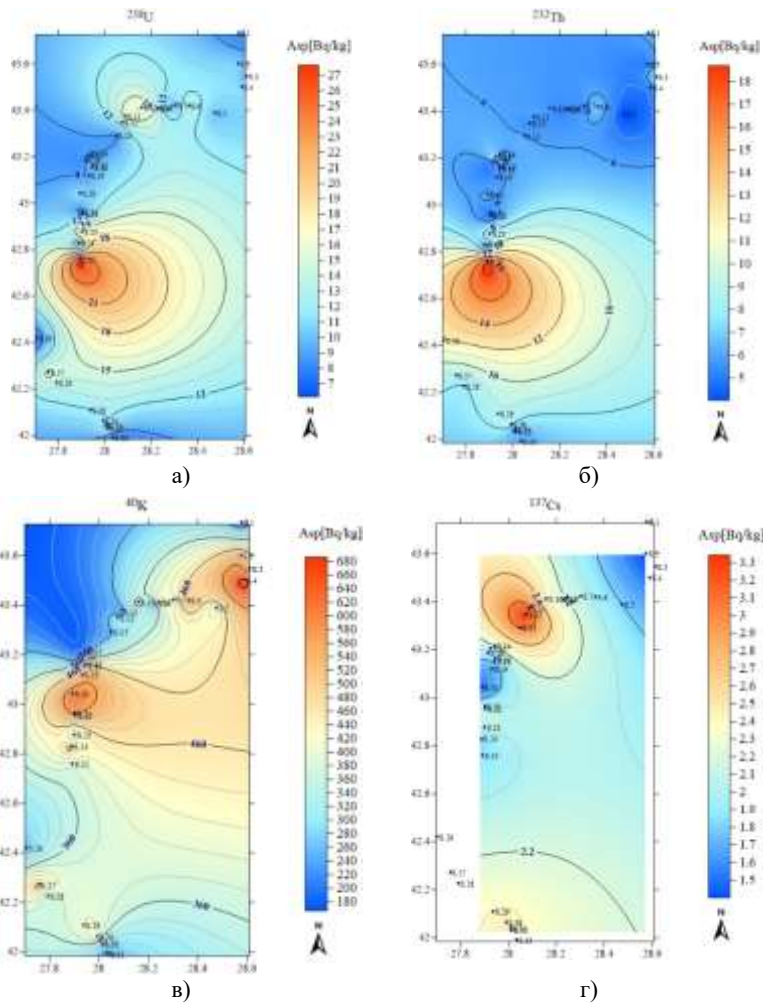
На база информацията от получените карти са направени следните пространствени анализи на изследваните радионуклиди:

- ✓ Прогнозното разпределение на ²³⁸U (Фиг. 3.5 а) е с приблизително еднаква плътност, с максимална стойност в района на плаж Иракли (S25).

- ✓ „Горещи точки“ (максимални стойности) в разпределението на ⁴⁰K са с. Тюленово (S4) и района на къмпинг „Рай“, Камчия (S20) (Фиг. 3.5 в). Минимални са стойностите в южната част на Българското Черноморие.

- ✓ Представената плътност на разпределенията за специфичната активност на ²³²Th е с минимална стойност за Северното Черноморие (Фиг. 3.5 б). Максималната стойност е отчетена в района на плаж Иракли (S25), където се наблюдава и единствената „гореща точка“.

- ✓ „Горещи точки“ в разпределението на ¹³⁷Cs са: с. Кранево, Централен плаж (S12) и (Фиг. 3.5 г) района на к.к. Златни пясъци, централен плаж (S13). Минимални са стойностите в района на къмпинг „Рай“. Наблюдава се плавно покачване на стойностите в южната част на Българското Черноморие.



Фиг. 3.5 Карти на разпределението на а) ^{238}U , б) ^{232}Th , в) ^{40}K и г) ^{137}Cs на проби от пясък

Получените средни стойности за коефициентите свързани с радиационния риск сравнени с препоръчаните световни [2] такива са:

- ✓ мощността на абсорбираната гама доза във въздуха (ADRA) 26,32 nGy/h, при световни стойности съгласно

UNSCEAR, 2000 – 59 nGy/h.;

- ✓ годишната ефективна доза ($AEDR$) е 0,16 mSv/y, при световни стойности – 0,48 mSv/y.
- ✓ радиевият еквивалент (Ra_{eq}) е 51,90 Bq/kg, при допустима стойност от 370 Bq/kg;
- ✓ годишната индивидуална ефективна доза на открито (E_{out}) е 0,03 mSv/y;
- ✓ индексът на външна опасност (H_{ex}) е 0,14 Bq/kg, при световна норма от 1 Bq/kg;
- ✓ индексът на вътрешна опасност (H_{in}) е 0,17 Bq/kg, при световна норма от 1 Bq/kg;
- ✓ рискът от рак през целия живот ($ELCR$) е $0,11 \times 10^{-3}$;
- ✓ индексът на радиационна опасност (I_γ) е 0,41 mSv, , при препоръчана стойност по-малка от 1 mSv, съответстваща на годишна ефективна доза по-малка от 1 mSv/y;
- ✓ мощността на погълнатата доза на открито (D_{out}) е 25,69 nGy/h, която е два пъти по-ниска от тази докладвана в UNSCEAR 2000 – 56 nGy/h.

Изследвано е пространственото разпределение на пресметнатите радиационни индекси. Плътностното разпределение за отделните индекси на радиационна опасност в районите на пробовземане е сравнително еднакво. Картите на прогнозното разпределение, изготвени на база на полевите резултати, онагледяват най-високи нива на активност на радиологичните индекси $ADRA$, $AEDR$, Ra_{eq} , E_{out} , H_{ex} , H_{in} , $ELCR$, I_γ и D_{out} , в няколко „горещи точки“ в изследваната област – с. Тюленово (точка на пробовземане S4), къмпинг „Рай“, Камчия (S20) и Приморско, южен плаж (S27). Най-ниски стойности се наблюдават в плаж Резово.

С цел оценка на получените резултати е направен статистически анализ включващ:

- ✓ честотни разпределения на специфичните активности на откритите радионуклиди;
- ✓ статистически тест на Пиърсън;
- ✓ клъстерен анализ на радионуклидите и радиологичните параметри.

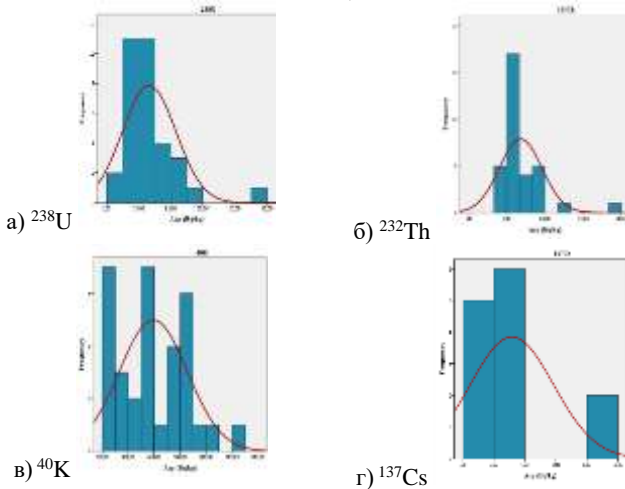
Получените честотни разпределения на специфичните активности на откритите радионуклиди са представени на Фиг. 3.7, от които следва следното процентно разпределение:

✓ Специфичните активности за ^{238}U в пясъчните проби са в интервали от 5,8 до 28,3 Bq/kg, като най-много отчетени стойности има в интервал от 7 до 16 Bq/kg – 84% (Фиг. 3.6 а);

✓ В интервал от 5 до 10 Bq/kg попадат 87% от специфичните активности определени за ^{232}Th (Фиг. 3.6 б);

✓ В интервал от 240 до 550 Bq/kg попадат 70,5% от специфичните активности определени за ^{40}K (Фиг. 3.6 в);

✓ В интервал от 1,4 до 2,5 Bq/kg попадат 75 % от специфичните активности за ^{137}Cs (Фиг.3.6 г);



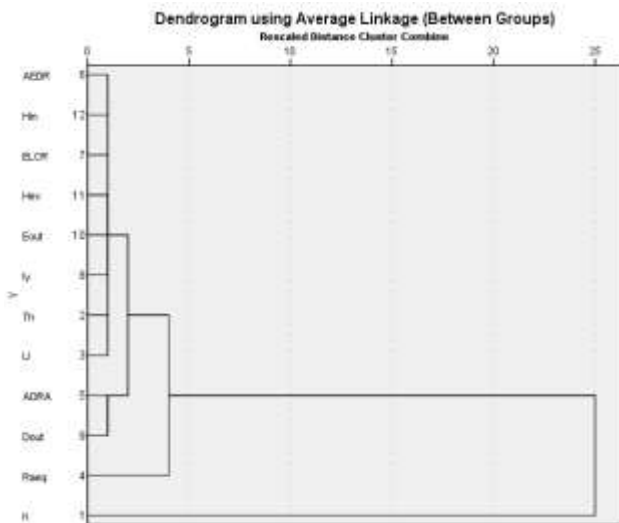
Фиг. 3.6 Честотно разпределение на радионуклиди в проби от пясък

С цел установяване на връзката между радиологичните величини е направен статистически тест на Пийърсън. В Таблица 3.1 са представени коефициентите за 12 радиоактивни променливи. Всички получени стойности са положителни числа, което показва, че величините имат линейна връзка помежду си. Изключение прави само този коефициент получен за ^{232}Th и ^{40}K . Общо 83% от получените стойности попадат в интервала за висока и много-висока корелация между параметрите.

Таблица 3.1 Коefициенти, получени чрез корелация на Пиърсън

	²³⁸ U	²³² Th	⁴⁰ K	AEDR	R _{aeq}	H _{ex}	H _{in}	I _γ	ELCR	D _{out}	E _{out}	ADRA
²³⁸ U	1											
²³² Th	0,64	1										
⁴⁰ K	0,04	-0,12	1									
AEDR	0,53	0,35	0,85	1								
R _{aeq}	0,58	0,44	0,80	0,99	1							
H _{ex}	0,59	0,45	0,79	0,99	1,00	1						
H _{in}	0,74	0,56	0,66	0,95	0,97	0,97	1					
I _γ	0,49	0,35	0,86	0,99	0,99	0,99	0,94	1				
ELCR	0,50	0,34	0,86	0,99	0,99	0,98	0,94	0,99	1			
D _{out}	0,50	0,35	0,86	0,99	0,99	0,99	0,95	1,00	0,99	1		
E _{out}	0,43	0,28	0,84	0,94	0,93	0,92	0,87	0,94	0,93	0,94	1	
ADRA	0,53	0,36	0,84	1,00	0,99	0,99	0,95	0,99	0,99	1,00	0,93	1

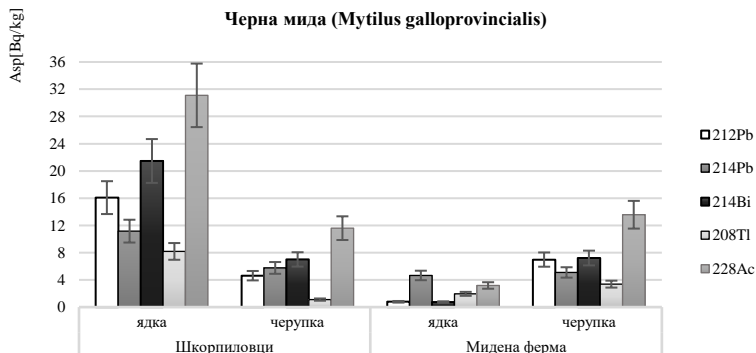
На 12 радиологични параметъра беше проведен йерархичен клъстерен анализ. Данните представени на Фиг. 3.7 показват дендрограма, която класифицира обектите на системата в групи по сходството. Клъстер I е съставен от два подклъстера. Единият включва R_{aeq}, а вторият подклъстер се състои от десет радиологични фактора – AEDR, H_{ex}, H_{in}, E_{out}, I_γ, ELCR, ADRA, D_{out}, ²³²Th и ²³⁸U. Параметрите ADRA и D_{out} във втория подклъстер са групирани и са разположени по-близо един до друг. По същия начин AEDR, H_{ex}, H_{in}, E_{out}, I_γ, ELCR са групирани, което е индикация, че съществуват сходства между тях. Данните от клъстер II (от основните два) са идентифицирани в друг групов ред, далече от другите, който включва само ⁴⁰K. Клъстерният анализ разкрива, че концентрациите на ²³²Th и ²³⁸U са по-свързани с всички нивата на радиологичните параметри в изследвания район, от което следва, че този радионуклид не играе съществена роля при сформирването на естествената радиоактивност в изследваните райони.



Фиг. 3.7 Клъстерен анализ на радионуклидите и радиологичните параметри определени за проби от пясък

3.2 Постигнати по-съществени резултати от проведения гама-спектрометричен анализ на проби от миди и плажен пясък

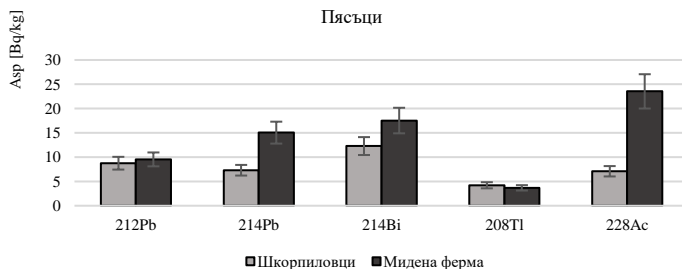
Черноморската мида (*Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819) е един от малкото видове, които се приемат за надежден монитор на състоянието на морската среда [7]. През юни 2019 година бяха взети проби от черноморската мида *Mytilus galloprovincialis* и плажен пясък за изследване съдържанието на радионуклиди и оценка от риска на дозово натоварване. Пробовземането беше извършено от две точки – плаж Шкорпиловци и мидената ферма в гр. Каварна. След проведенят гама-спектрометричен анализ в пробите от миди бяха открити следните радионуклиди: ^{212}Pb , ^{214}Pb , ^{208}Tl , ^{214}Bi , ^{40}K и ^{228}Ac . Открити са само естествени радионуклиди. Графично резултатите от пресметнатите специфични активности за анализираните проби от са представени на Фигура 3.8.



Фиг. 3.8 Резултати от гама-спектрометричния анализ на проби от ядка и черупка от Шкорпиловци и Мидена ферма.

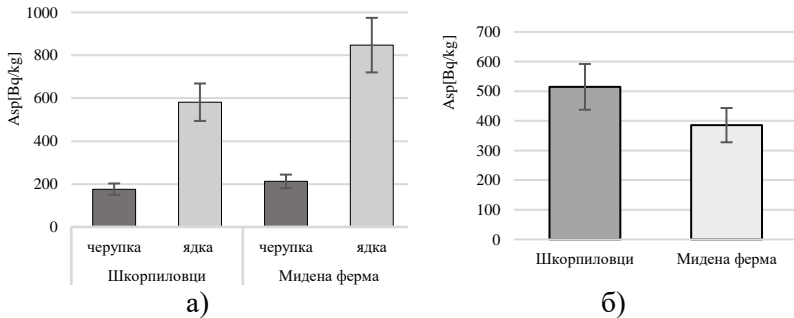
В пробите от пясък от Мидена ферма се установява и минимално количество от техногенния ^{137}Cs – $4,01 \pm 2,01$ Bq/kg. Въпреки това в черупките и ядките от Мидената ферма не беше открит този радионуклид.

По-високите нива на специфична активност от регистрираните радионуклиди се наблюдават в ядката на черната мида от Шкорпиловци. Резултатите получени за черупките на мидите от двете точки на пробовземане са приблизително еднакви.



Фиг. 3.9 Резултати от гама-спектрометричния анализ на проби от пясък от Шкорпиловци и Мидена ферма

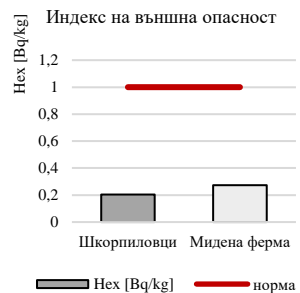
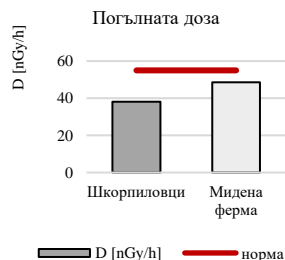
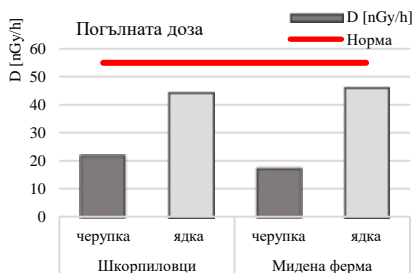
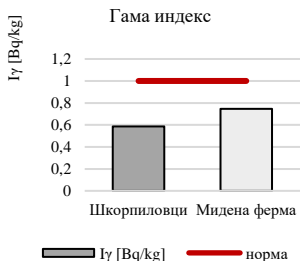
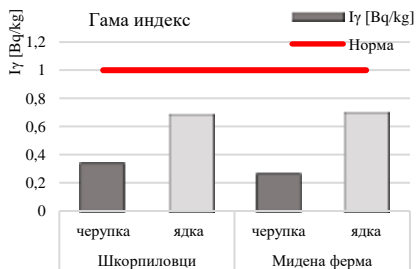
Специфичните активности на проби от пясък, пресметнати за Шкорпиловци са по-ниски, изключение прави ^{40}K (Фигура 3.10 б), стойностите за който са в диапазона от 380 до 580 Bq/kg.



Фиг. 3.10 Резултати за ^{40}K получени след проведения гама-спектрометричен анализ на проби от а) Черна мида и б) пясък събрани от Шкорпиловци и Мидена ферма.

От графичното представяне на ^{40}K (Фигура 3.30 а) ясно се вижда, че и в двете точки на пробовземане стойността му е висока в ядката на мидата – $847,49 \pm 127,12 \text{ Bq/kg}$ (Мидена ферма, Каварна) и $581,40 \pm 87,21 \text{ Bq/kg}$ (Шкорпиловци).

Дозовото натоварване на населението в изследваните райони може да се оцени с помощта на няколко критерия. За целта за всяка една от пробите от плажен пясък и миди са пресметнати индекси за радиационна опасност – гама индекс (I_γ), за външна опасност (H_{ex}), за погълната доза (D) (Фигура 3.11 а) за миди и Фиг. 3.11 б) и годишна ефективна доза (E) и радиев еквивалент (Ra_{eq}), които са представени графично на Фигура 3.12 а) за миди и Фиг. 3.12 б) за пясък и сравнени със средните световни стойности. Получените резултати за оценка на риска са близки като стойности и в двете точки на пробовземане. Може да се отбележи, че високи стойности са отчетени в ядката на мидата и при двете точки на пробовземане.

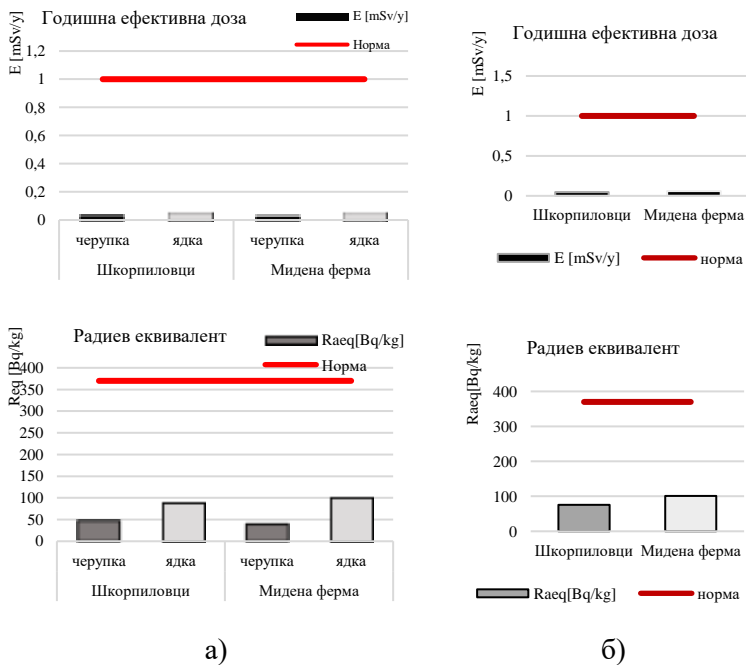


а)

б)

* С норма са отбелязани средните световни стойности, изчислени и представени от различни колективи и обобщени от UNSCEAR

Фиг. 3. 11 Графично представяне на радиологичните коефициенти, изчислени за изследваните проби а) Черна мида и б) пясък събрани от Шкорпиловци и Мидена ферма



Фиг. 3. 12 Графично представяне на годишна ефективна доза и радиев еквивалент, изчислени за изследваните проби а) Черна мида и б) пясък събрани от Шкорпиловци и Мидена ферма

* С норма са отбелязани средните световни стойности, изчислени и представени от различни колективи и обобщени от UNSCEAR

3.3 Постигнати по-съществени резултати от проведения елементен анализ на проби от миди

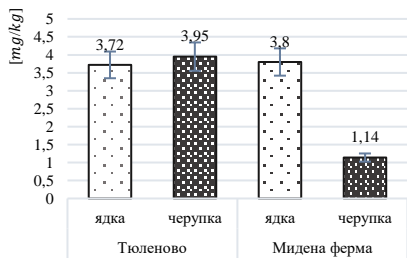
През 2019 г. беше извършено пробовземане на възрастни черноморски миди от вида *Mytilus galloprovincialis*, добивани в северната част на акваторията на Черно море. Пунктовете на пробовземане са Мидената ферма (гр. Каварна) и Тюленово. Елементния анализ беше извършен чрез ICP-MS маспектроскопия с индуктивно свързана плазма. В пробите от миди бяха открити следните химични елементи: Zn, Cd, Pb, Cr, Cu и Ni.

От графично представените резултати е видно, че концентрациите на Pb (Фиг. 3.13 а) в пробите от миди от Тюленово

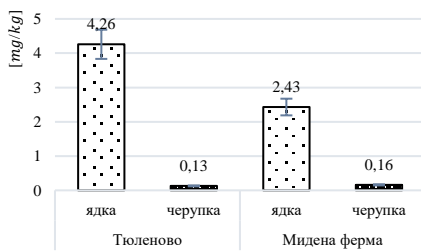
и Мидената ферма превишават максимално допустимата концентрация (Регламентирана в Наредба 31) – $1,5 \frac{mg}{kg}$. Единствено в черупките на мидите от Мидената ферма са в норма [8]. Не по-различна е тенденцията за тежкия метал Cd (Фиг. 3.13 б) – с изключение на концентрациите в черупките, стойностите в ядката на мидите надвишават МДК, като по-високи стойности са измерени в ядката на мидите от Тюленово. Нивата отчетени за Zn (Фиг. 3.13 в) са по-високи в ядката на мидите от Тюленово. В останалите проби, концентрациите са далеч под МДК. Съдържанието на Cu (Фиг. 3.13 г) в мидите е в норма, като получените стойности са приблизително еднакви и в двете точки на пробовземане. При сравнение на концентрациите получени за Cr (Фиг. 3.13 д) и в двете точки на пробовземане, се забелязват по-високи стойности в черупката на мидите. Резултатите получени за Ni (Фиг. 3.13 е) са в диапазона $1,7-3,11 \frac{mg}{kg}$. Изключение прави концентрацията в проба от черупки с точка на пробовземане Мидената ферма (гр. Каварна), която за разлика от концентрацията на Pb, е по-висока в черупката на мидите от Мидената ферма. В Наредба 31 не са предвидени норми за максимално допустими концентрации за Cr и Ni.

На пробите от миди беше проведен статистически анализ, чрез IBM SPSS Statistics 19, резултатите от който са представени на Таблица 3.2 и Фиг. 3.14.

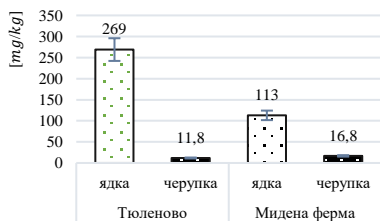
С цел установяване на връзка между концентрациите на елементите в изследваните проби за 6 променливи е направен статистически тест на Пийърсън. Получените стойности за Zn и Cd, Zn и Pb, Cd и Pb, Cu и Cr, Ni и Cr, Cu и Ni са положителни числа, което показва, че елементите имат линейна връзка помежду си. Общо 60% от получените стойности са с обратна корелационна зависимост, което означава, че повишаването на единия от елементите ще води до понижаване на другия и обратно. Корелационните коефициенти между металите от I-ва група на опасност и тези от II-ра група на опасност са с обратна зависимост помежду си.



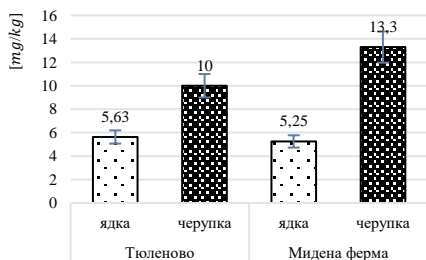
а)



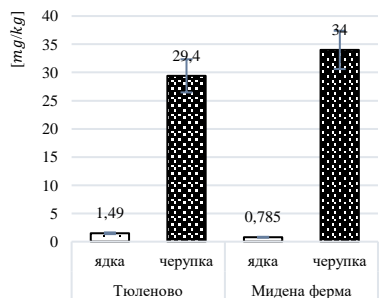
б)



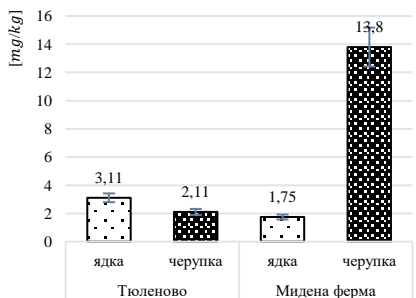
в)



г)



д)



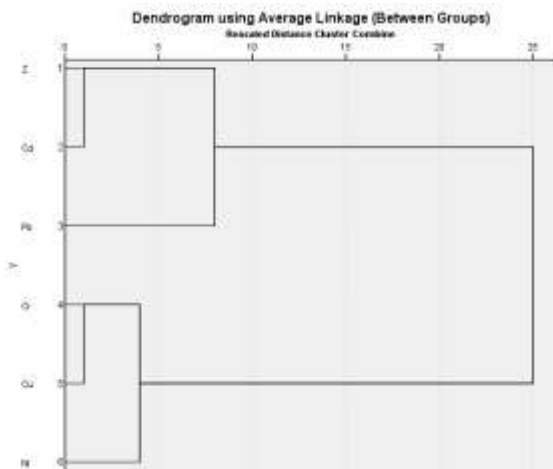
е)

Фиг. 3.13 Количествено съдържание на а) Pb, б) Cd, в) Zn, г) Cu, д) Cr и е) Ni в проби от ядки на миди, събрани от Тюленово и Мидена ферма (гр. Каварна)

Таблица 3.2 Коефициенти, получени чрез корелация на Пийърсън за черна мида

	Zn	Cd	Pb	Cr	Cu	Ni
Zn	1					
Cd	0,985	1				
Pb	0,415	0,468	1			
Cr	-0,833	-0,915	-0,609	1		
Cu	-0,766	-0,849	-0,789	0,968	1	
Ni	-0,404	-0,471	-0,997	0,639	0,812	1

На 6 параметъра (черупки и ядки от черна мида) беше проведен и клъстерен анализ. На Фиг. 3.14 е представена дендрограма между концентрациите на елементите в пробите от черупки и ядки на миди. Ясно се очертават два клъстера. Клъстер I е съставен от елементите от I-ва група на опасност (Zn, Pb и Cd), а тези от II-ра група на опасност (Cu, Cr и Ni) очертават втория клъстер.



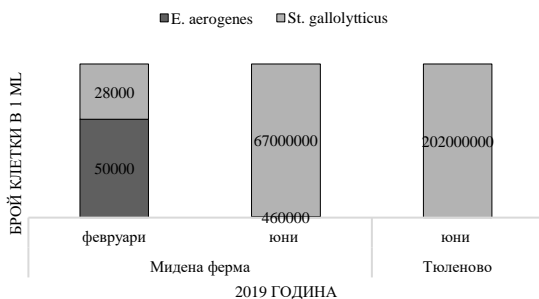
Фиг. 3.14 Клъстерен анализ на концентрациите на елементите открити в проби от черупки и ядки от черна мида

От подредба на параметрите в клъстера, както и резултатите получени от корелационният анализ на Пийърсън (Таблица 3.2) следва, че тези елементи имат силна положителна корелация.

3.4 Постигнати по-съществени резултати от проведения микробиологичен анализ на проби от миди

Възрастни черноморски миди от вида *Mytilus galloprovincialis*, Lam. са добивани от северната част на акваторията на Черно море – Мидената ферма (гр. Каварна и Тюленово). Пробите са събирани през месеците февруари и юни на 2019 год.

В резултат на проведеното микробиологично изследване в черни миди са открити два вида микроорганизми: *Enterobacter aerogenes* и *Streptococcus gallolyticus ss gallolyticus*. В пробите, взети от районите на мидена ферма в гр. Каварна и Тюленово през месец юни, бяха открити млечнокисели бактерии, класифицирани като *Streptococcus gallolyticus ss gallolyticus*. Този вид е единствения идентифициран в Тюленово. Известно е, че морските дарове са източник на такива млечнокисели бактерии, които произвеждат вещества с антимикробна активност срещу много патогенни микроорганизми [9]. В изследваните проби от мидената ферма в гр. Каварна са идентифицирани два вида микроорганизми *Streptococcus gallolyticus ss gallolyticus* и *Enterobacter aerogenes*. През месец юни видът *St. gallolyticus* преобладава в пробата (99,32%), а през февруари преобладава видът *Enterobacter aerogenes* (64,10%). Наблюдава се висока концентрация на микроорганизмите през топлия – юни месец (Фиг. 3.15). Повишаването на температурата на морските води е пряко свързано с висока метаболитна активност на мекотелите [10].



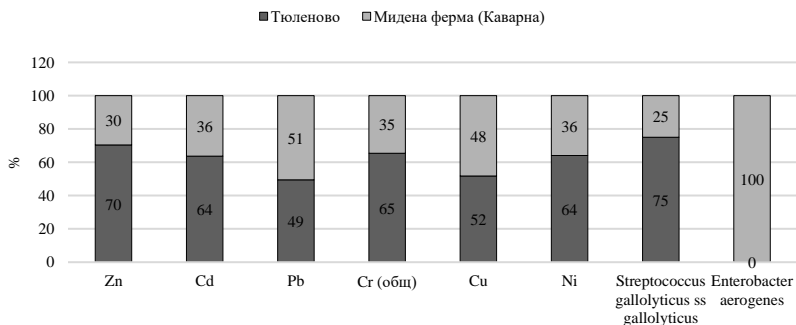
Фиг. 3.15 Графично представяне на видовете МО по BIOLOG

Влияние на химичните елементи върху растежа на МО

- ✓ Цинк – Според Esmailzadeh, et. al. (2016) промяната в концентрацията на Zn повлиява развитието на *Enterobacter aerogenes*, като по-високото съдържание води до потискане на размножаването им [11]. В пробите от черни миди (ядки) от Тюленово не е открит МО *Enterobacter aerogenes* (Фиг. 3.16). Това може да се дължи на по-високата концентрация на Zn в ядките от Тюленово (269 ± 27 mg/kg) спрямо тази отчетена за пробите от Мидената ферма (113 ± 11 mg/kg) (Фиг. 3.13 в). Както е видно от Фиг. 3.16 количеството на цинк в пробата от Тюленово е 40% по-високо от това в пробата от Мидената ферма.
- ✓ Кадмий – Влияние върху растежа на *Enterobacter aerogenes* оказва и кадмия, като според Y. Chen et. al, (2016) този щам е устойчив на по-големи концентрации, достигащи до 250 mg/l [12]. В измерените от нас проби наличието на кадмий е $4,26 \pm 0,43$ mg/kg за проби от Тюленово и $2,43 \pm 0,24$ mg/kg за проби от Мидена ферма (Фиг. 3.13 б). Устойчивостта на *Enterobacter aerogenes* спрямо по-високи концентрации на кадмия, изключва възможността наличието на малки количества кадмий да повлиява техния растеж.
- ✓ Хром – В пробата от Тюленово е измерена по-висока концентрация на хром (65%) в сравнение с тази в пробата от Мидената ферма (35%) (Фиг. 3.16), като отчетените стойности в mg/kg са съответно – $1,49 \pm 0,15$ mg/kg и $0,785 \pm 0,078$ (Фиг. 3.13 д). Въпреки това предполагаме, че хрома не е оказал влияние върху растежа на *Enterobacter aerogenes*, тъй като инхибирането на този щам спира при концентрации над 16 mg/l [13].
- ✓ Никел – Според Babich and Stotzky, (1983) никелът оказва влияние върху растежа на *Enterobacter aerogenes*. Количествата никел, над които не се наблюдава растеж на *Enterobacter aerogenes* са 50 mg/kg [14]. Количествата на никел в двете проби са в съотношение 64% в ядките от Тюленово и 36% в тези от Мидена фирма (Фиг. 3.16). Въпреки различното процентно съотношение на никел в двете проби, отчетените количества са много по-малки ($3,11 \pm 0,31$ mg/kg за Тюленово и $1,75 \pm 0,18$ mg/kg за Мидена ферма, Фиг. 3.13 е) от цитираната стойност 50

mg/kg [14], над която не се наблюдава растеж на *Enterobacter aerogenes*.

- ✓ Мед – Според Babich and Stotzky, (1983) както никелът така и медта оказва влияние върху растежа на *Enterobacter aerogenes*. Количеството от 25 mg/kg за Cu е достатъчно за да не се наблюдава растежа на *Enterobacter aerogenes* [14]. Получените от нас резултати показват почти еднакви количества на мед и в двете проби от ядки на черна мида в съотношение 52 на 48% (Фиг. 3.16), като количествата са много по-ниски ($5,63 \pm 0,56$ mg/kg за Тюленово и $5,25 \pm 0,53$ mg/kg за Мидена ферма Фиг. 3.13 г), от тези необходими за спирането на растежа на *Enterobacter aerogenes*.



Фиг. 3.16 Графично представяне на процентното съотношение на химичните елементи и видовете МО открити в ядките на черна мида, по точки на пробовземане

Следователно наличието на кадмий, хром, мед и никел в пробите не спира растежа на *Enterobacter aerogenes* в ядките на черните миди. Цинкът се явява единственият елемент, от откритите химични елементи в пробите от ядки на черна мида, който би могъл да потисне развитието на *Enterobacter aerogenes*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящият дисертационен труд са представени проведените в продължение на няколко години изследвания, мотивирани от нарастващия антропогенен натиск върху ПП „Шуменско плато“ и Българското Черноморие. В хода на изследванията за решаването на поставените задачи, свързани с контрол и оценка на състоянието на околната среда бяха използвани ядрено-физични и микробиологичен методи. Основните моменти и по-важни резултати, представени в дисертационния труд могат да бъдат резюмирани по следния начин:

1. Извършен беше радиологичен анализ на състоянието на ПП „Шуменско плато“. Изследвани са проби от почви и лечебни растения, на които е проведен гама спектрометричен анализ.

✓ Получените резултати за специфичните активности на радионуклидите в пробите от почви бяха използвани за изчисляване на радиологичните индекси, чийто стойности са по-ниски в сравнение със световните посочени в UNSCEAR 2000 и ICRP. Откритите радионуклиди и пресметнатите радиологични индекси бяха използвани за визуализация на пространственото разпределение. Картите на разпределение позволяват да се допълни липсващата информация за радиоактивността в точки без достъп за пробовземане. Резултатите от проведения многокомпонентен статистически анализ, показват ясна връзка между отделните радионуклиди открити в пробите и между радионуклидите и радиологичните коефициенти.

✓ Получените резултати за специфичните активности на радионуклидите, определени в пробите от лечебни растения, бяха използвани за изчисляване на радиологичните индекси. Всички стойности са по-ниски от тези цитирани в UNSCEAR 2000 и ICRP. Пресметнати са факторите на преминаване на радионуклидите от прилежащата почва към отделните части на растенията и са направени изводи относно акумулирането на радионуклидите в отделните части на растенията. На база резултатите са предложени лечебни растения подходящи за биоиндикатори при провеждане на радиологичен мониторинг на околната среда. С цел класификация и идентификация на връзките между естествените

радионуклиди и радиологични параметри в растеният беше проведен статистически анализ, който потвърдени зависимостите между концентрациите на радионуклидите и радиологичните индекси.

2. Извършен е количествен и качествен елементарен анализ на лечебни растения, събрани от територията на ПП „Шуменско плато“. Откритите химични елементи са класифицирани по групи на опасност за човека. Чрез корелационни зависимости са определени връзките между отделните химични елементи. На база резултатите са предложени лечебни растения подходящи за използване като биоиндикатори при извършване на мониторинг на околната среда свързан с качествено и количествено определяне на метали.

3. Извършен е радиологичен анализ на проби от пясък, събрани от Българското Черноморско крайбрежие. Определени са радионуклидите в пробите и са изчертани карти на разпределението им. Пресметнати са радиологичните индекси, свързани с безопасността на използване на плажовете в България. Получените стойности са в рамките на допустимите съгласно международните публикувани данни от UNSCEAR 2000 и ICRP. Направен е статистически анализ, чрез който са определени връзките между отделните радионуклиди и радиологични величини. Получените резултати дават възможност за получаване на една по-пълна картина за радиологичното състояние на околната среда по българските плажове.

4. Направен е анализ на степента на замърсяване с радионуклиди, с тежки метали и с микроорганизми в избрани обекти от Българското Черноморие. Определени са специфичните активности и радиационните индекси на черупки и ядки от черна мида (*Mytilus galloprovincialis*, Lamarck) и пясък прилежащ към мястото на пробовземане. Пресметнатите стойности за радионуклиди в пясък и черни миди потвърждават безопасността на населението от радиологична гледна точка. В резултат на проведеното микробиологично изследване на ядки от черна мида са открити два вида микроорганизми: *Enterobacter aerogenes* и *Streptococcus gallolyticus* ss *gallolyticus*. Направени са предположения, относно зависимостите на концентрациите на

химичните елементи открити в ядките на мидите върху развитието на микроорганизмите.

НАУЧНИ И НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

В настоящата дисертация са използвани различни методи за анализ, контрол и оценка на състоянието на различни обекти от околната среда. Съобразно решените конкретни проблеми научните и научноприложните приноси могат да бъдат класифицирани в няколко групи.

1. Проведени са гама-спектрометричен и елементен анализ на проби от Природен парк „Шуменско плато“:

- ✓ Приложен е гама-спектрометричен анализ за изследване на почвени и растителни проби. Определени са присъстващите в пробите естествени и техногенни радионуклиди. Пресметнати са специфичните активности на нуклидите в пробите и някои радиологичните индекси;
- ✓ Извършен е геостатистически анализ чрез техниката за интерполация Kriging, от който са получени карти на разпределението на радиационния гама-фон на територията на ПП „Шуменско плато“, отделните радионуклиди и радиологични индекси;
- ✓ Определени са растителни видове, които могат да се използват като биоиндикатори за замърсяване на околната среда с радионуклиди;
- ✓ Извършен е количествен елементен анализ на съдържанието на елементи в лечебни растения чрез използване на РФА. Определени са количествата на елементите в пробите.
- ✓ Определени са растителни видове, които биха могли да се използват като биоиндикатори за замърсяване на околната среда с метали.
- ✓ Направени са изводи относно състоянието на ПП „Шуменско плато“ от гледна точка на наличието на метали от трите групи на опасност за човека.

2. Извършени са гама-спектрометричен, елементен и микробиологичен анализи на проби от Черно море.

✓ Проведен е гама-спектрометричен анализ на пясъци и черни миди. Определени са присъстващите в пробите естествени и техногенни радионуклиди.

✓ Пресметнати са специфичните активности на нуклидите в пробите и някои радиологични индекси. Извършен е геостатистически анализ, от който са получени карти на разпределението на отделните радионуклиди и радиологични индекси пресметнати за пясъците.

✓ Анализирани са получените резултати и са направени изводи относно радиоecологичното състояние на Българското черноморско крайбрежие.

✓ Проведен е елементен анализ на проби от черни миди чрез ICP-MS. Направени са изводи относно наличието на тежки метали в изследваните пунктове.

✓ На база резултатите от микробиологичния анализ на миди от Черно море са установени два вида микроорганизми. Изказано е предположение относно влиянието на химичните елементи върху растежа *Enterobacter aerogenes*.

3. Бъдещи изследвания, чието начало е поставено в настоящата дисертация.

Поставено е начало на системен мониторинг (продължаващ и в момента), свързан с радиоактивността и съдържанието на химични елементи в лечебни растения събрани от ПП „Шуменско плато“.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИ

1. Borislava K. Pavlova, Sevginar F. Ibryamova, Darina Bachvarova, Dimitar D. Doichev, Elitza Tz. Stanachkova, **Seniha Salim**, Nikolay D. Natchev, Tsveteslava V. Ignatova-Ivanova1*. SPECIFIC MICROBIOLOGY SPECTRUM OF WHITE SAND MUSSELS FROM KEY SAMPLE SPOTS FROM BULGARIAN BLACK SEA AQUATORY.2021.Journal of IMAB - Annual Proceeding (Scientific Papers). 2021 Oct-Dec;27(4) 4077-4083. ISSN: 1312-773X, DOI: 10.5272/jimab.2021274.4077, **Q3**, SJR 0, 225, Web of sciences.
2. Ignatova-Ivanova T, Ibryamova S, Bachvarova D, **Salim S**, Valkova S, Simeonova Y, Dimitrov D, Ivanov R, Chihev N, Natchev N (2022) Determination of the antimicrobial activity of lactic acid bacteria isolated from the Black sea mussel *Mytilus galloprovincialis* Lamarck, 1819. Pharmacia 69(3): 637-644. ISSN 04280296, **Q3**. DOI 10.3897/pharmacia.69.e84850
3. Borislava Pavlova, Hristo Hristov, **Seniha Salim**, Zheni Dimirtova, Nina Arhangelova, Allelopathic activity and content of radionuclides of *Hedera Helix* (Araliaceae), Proceedings, Volume IV, Unitech 2019, Gabrovo, III-360 - III-363
4. Nina Arhangelova, **Seniha Salim**, Hristo Hristov, Borislava Pavlova, Gama-spectrometric analysis of soils from park "Kyoshkove", Proceedings, Volume IV, Unitech 2019, Gabrovo, III-368 - III-370
5. Nina Arhangelova, Sabina Vasileva, **Seniha Salim**, Borislava Pavlova, Hristo Hristov, Gama spectrometric analysis of sands collected from the northern Black Sea of Bulgaria, Proceedings, Volume IV, Unitech 2019, Gabrovo, III-355 - III-359 (Google Scholar, TIBKAT, COBISS)
6. Nina Arhangelova, **Seniha Salim**, Hristo Hristov, Borislava Pavlova, Daniela Nedeva, Zheni Dimirtova, Gamma-spectrometric analysis of plants samples collected from Shumen plateau and Rhodope mountains, Proceedings,

- Volume V, Unitech 2020, Gabrovo, II-410 - III-413 (Google Scholar, TIBKAT, COBISS)
7. Borislava Pavlova, Hristo Hristov, **Seniha Salim**, Zheni Dimitrova, Nina Arhangelova, Allelopathic activity and content of radionuclides of *Calendula officinalis* L. (Asteraceae) Volume V, Unitech 2020, Gabrovo, II-414 - II-418 (Google Scholar, TIBKAT, COBISS)
 8. Nina Arhangelova, **Seniha Salim**, Hristo Hristov, Daniela Nedeva, Zheni Dimitrova, CONTENT OF RADIONUCLIDES OF ORDINARY SHEPHERD'S PURSE (*CAPSELLA BURSA-PASTORIS* L.), Volume II, Unitech 2021, Gabrovo, II-297 - II-301 (Google Scholar, TIBKAT, COBISS);
 9. Zheni Dimitrova, **Seniha Salim**, Hristo Hristov, Nina Arhangelova, ALLELOPATHIC ACTIVITY AND CONTENT OF RADIONUCLIDES OF NETTLE (*URTICA DIOICA* L.), Volume II, Unitech 2021, Gabrovo, II-302 - II-306 (Google Scholar, TIBKAT, COBISS);
 10. Nina Arhangelova, **Seniha Salim**, Daniela Nedeva, Zheni Dimitrova, RADIOACTIVITY IN *ACHILLEA MILLEFOLIUM* L. COLLECTED FROM TWO REGIONS IN BULGARIA, PROCEEDINGS of INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE UNITECH 2022, VOLUME II, ISSN 1313-230X, 2022, 377-381., (Google Scholar, TIBKAT, COBISS);
 11. **Salim, S.**, Nedeva, D., Arhangelova, N. Gamma radiation distribution maps in soil samples from Shumen plateau, Bulgaria, Proceedings of International Scientific Conference UNITECH 2023, vol. II, II327-II332 (ISSN: 1313-230X, Google Scholar, TIBKAT, COBISS).

ИЗПОЛЗВАНА ЛИТЕРАТУРА

- [1] Асен Пейчев, Елка Радославова „Шуменското плато: Пътеводител за любителя на пешеходен туризъм“, издателство Снежанка Петкова – АР, 1998 г., ISBN 954-9775-01-1
- [2] UNSCEAR, 2000. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report of the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation to the General Assembly United Nations, New York
- [3] Лечебните билки на България, издава МЕГАСМАРТ ЕООД
- [4] Ставри Стоянов, Тежки метали в околната среда и хранителните продукти. Токсично увреждане на човека. Клинична картина. Лечение и профилактика. София, Пенсофт 1999
- [5] Mikko Sillanpää, Trace elements in soils and agriculture, FAO Soils Bulletin, 1972
- [6] СПЕЦИФИЧНИ ОКЕАНОГРАФСКИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА ЧЕРНО МОРЕ SPECIFICNI ОКЕANOGRAFSKI HАRАKTERISTIKI NA CHERNO MORE Райна Христова, Димитър Димитров, Веселин Пейчев, Сборник научни трудове от Втора международна научна конференция „Географски науки и образование” 2013 г.
- [7] Danellakis, D., Ntaikoub, I., Kornaros, M., & Dailianis, S. (2011). Olive oilmill waste water toxicity in the marine environment: Alterations of stress indice sintissues of mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Aquatic Toxicology*. 101(2), 358–366. doi: 10.1016/j.aquatox.2010.11.015.
- [8] Наредба № 31 от 29.07.2004 за максимално допустими замърсители в храните
- [9] Khouadja S, Haddaji N, Hanchi M, Bakhrouf A (2017) Избор на млечнокисели бактерии като кандидат пробиотици за очистване на *Vibrio parahaemolyticus* в тихоокеански стриди (*Crassostrea gigas*). Изследване на аквакултурата 48 (4): 1885–1894. <https://doi.org/10.1111/are.13026>
- [10] Masanja Fortunatus, Yang Ke, Xu Yang, He Guixiang, Liu Xiaolong, Xu Xin, Xiaoyan Jiang, Xin Luo, Mkuye Robert, Deng Yüewen, Zhao Liqiang, Impacts of marine heat extremes on

- bivalves, *Frontiers in Marine Science*, Volume 10, (2023), <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmars.2023>
- [11] H. Esmailzadeh, P. Sangpour, F. Shahraz, J. Hejazi, R. Khaksar, Effect of nanocomposite packaging containing ZnO on growth of *Bacillus subtilis* and *Enterobacter aerogenes*, *Materials Science and Engineering C*, 58(2016)1058-1063
- [12] Yanmei Chen, Yuanqing Chao, Yaying Li, Qingqi Lin, Jun Bai, Lu Tang, Shizhong Wang, Rongrong Ying and Rongliang Qiu, Survival Strategies of the Plant-Associated Bacterium *Enterobacter* sp. Strain EG16 under Cadmium Stress, *Applied and Environmental Microbiology*, Volume 82, Issue 6, 2016
- [13] Jigisha Panda & Priyabrata Sarkar, Bioremediation of chromium by novel strains *Enterobacter aerogenes* T2 and *Acinetobacter* sp. PD 12 S2, *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 19, pages 1809–1817, (2012)
- [14] Babich, H., & Stotzky, G. (1983). Synergism between nickel and copper in their toxicity to microbes: Mediation by pH. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 7(6), 576–587. doi:10.1016/0147-6513(83)90017-9

Изразявам огромната си благодарност на моя научен ръководител доц. д-р Нина Архангелова Николова – Тодорова за неоценимата помощ, търпението и отделеното време.

Искрено благодаря и на втория ми научен ръководител доц. д-р Жени Димитрова Стоянова за подкрепата и конструктивните съвети.

За оказаната помощ дължа дълбока благодарност на проф. д-р Цветеслава Игнатова-Иванова и доц. д-р Севгинар Феимова Ибрямова.

Благодаря!