

**Резюмета на рецензираните публикации на  
гл.ас. д-р Вероника Валентинова Михайлова на български език и на един от  
езиците, които традиционно се ползват в съответната научна област  
(английски език)**

**НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ - ХАБИЛИТАЦИОНЕН ТРУД  
(Група от показатели В)**

**B1. „Determination of macroelements in potable waters with cell-based inductively-coupled plasma mass spectrometry“, Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Djingova, R., Spectroscopy Europe, 2020, 32 (5), pages:18-21**

The accurate determination of macroelements (Na, K, Ca, Mg and Si) in potable waters with inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is difficult due to their high concentrations. In the present study, optimisation of cell-based ICP-MS for application of a bandpass parameter (RPa) for signal reduction was performed to extend their linear ranges. Individual values of the RPa for each isotope have been selected. A method for the determination of macroelements without dilution using optimised RPa values has been developed and applied for potable water analysis. The accuracy was evaluated by analyses of a surface water reference material.

Точното определяне на макроелементи (Na, K, Ca, Mg и Si) в питейни води с маспектрометрия с индуктивно-свързана плазма (ICP-MS) е трудно поради високите им концентрации. В настоящото изследване е извършена оптимизация на динамичната реакционна клетка на ICP-MS за прилагане на RPa коефициент с цел намаляване на сигнала и разширяване на техните линейни обхвати. Избрани са индивидуални стойности на RPa за всеки изотоп. Разработен е и приложен метод за определяне на макроелементи без разреждане с помощта на оптимизирани стойности на RPa при анализ на питейна вода. Точността на анализа е оценена чрез референтен материал на повърхностни води.

**B2. „Chemical characterization of Bulgarian bottled mineral waters“, Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Djingova, R., Journal of Food Composition and Analysis, 2020, (93), 103595**

Bulgaria is one of the countries in the world richest in mineral waters of natural origin, unique composition and drinking qualities. According to the National Register of the Ministry of Health (2019) 22 companies bottle natural mineral waters in Bulgaria.

Although the quality of drinking water depends to a large extent on its microelement composition, only limited data are available about trace element content in Bulgarian bottled mineral waters.

In this study, 17 Bulgarian and eight imported mineral water brands purchased from commercial Bulgarian network have been studied. Using ICP-MS, a simultaneous determination of macro- and microcomponents in bottled mineral waters has been performed. The water samples were analyzed for 69 chemical elements, most of which are not considered by Bulgarian and/or European legislation with no data available so far.

Multivariate statistical analysis (cluster and discriminant) grouped the water samples according to their type in three clusters  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg-SO}_4$  type;  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  type;  $\text{HCO}_3\text{-Na-SO}_4$  and  $\text{HCO}_3\text{-Na-Si-SO}_4$  types and an outlier is  $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca-Si}$  type with  $\text{CO}_2$ .

Concentration cadasters were used to present the element distribution of the studied Bulgarian brands, which allows easy comparison among the studied waters.

България е една от страните в света, най-богати на минерални води с естествен произход, уникален състав и питейни качества. Според Националния регистър на Министерството на здравеопазването (2019) 22 фирми бутилират натурални минерални води в България.

Въпреки че качеството на питейната вода зависи до голяма степен от нейния микроелементен състав, има ограничени данни за съдържанието на микроелементи в българските бутилирани минерални води.

В това изследване са анализирани 17 български и 8 вносни марки минерални води, закупени от българската търговска мрежа. С помощта на ICP-MS е извършено едновременното определяне на макро- и микрокомпоненти в бутилирани минерални води. Водните проби са анализирани за 69 химични елемента, повечето от които не се разглеждат от българското и/или европейското законодателство и засега няма данни за тях.

С помощта на многовариационната статистика (кълстерен и дискриминантен анализ) водните проби се групират според техния тип в три групи-  $\text{HCO}_3\text{-Ca-Mg-SO}_4$  тип;  $\text{HCO}_3\text{-Na}$  тип; типове  $\text{HCO}_3\text{-Na-SO}_4$  и  $\text{HCO}_3\text{-Na-Si-SO}_4$  и аутлайер  $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca-Si}$  с  $\text{CO}_2$ .

Използвани са концентрационни кадастри за представяне на елементното разпределение на изследваните български марки, което позволява лесно сравнение между анализираните води.

### **V3. „Fractionation analysis of potentially toxic elements in apples for evaluation of their availability to humans“ Mihaylova, V., Lyubomirova, V., Todorov, B., Djingova, R., Bulgarian Journal of Agricultural Science, 2020, 26(4), pages:853-862**

The main objective of this work was to get information on the Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn content in different apple fractions and their digestion in the human gastrointestinal tract. A sequential analytical approach was applied to two apples varieties from the commercial network of Bulgaria, focusing on their total element concentrations, extractability in water, ethanol and acetone. The oral bioaccessibility of the elements was evaluated using the PBET and extraction with pepsin+HCl and n-octanol. The element concentrations were measured using ICP-MS. The obtained results showed the highest percentage of extraction for all analyzed elements in the water fraction and similar low extractable concentrations in the ethanol and acetone fractions for both varieties. The data from the in vitro extraction procedures showed high bioaccessibility in human gastrointestinal tract of Cu, Mn, Zn and Cd, while for Ni and Pb only 20÷30% of the total concentration were bioavailable.

Основната цел на това изследване е да се получи информация за съдържанието на Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn в различни ябълкови фракции и тяхното усвояване в стомашно-чревния тракт на човека. Приложена е последователна екстракция към два сорта ябълки от

търговската мрежа на България, като е определена както тоталната концентрация на анализирани елементи, така и тяхната екстрахируемост във вода, етанол и ацетон. Оралната биодостъпност на елементите е оценена с помощта на физиологично-базиран тест за екстракция (РВЕТ) и екстракция с пепсин+HCl и n-октанол. Концентрацията на елементите е определена с помощта на ICP-MS. Получените резултати показват най-висок процент на екстракция за всички анализирани елементи във водната фракция и ниски екстрахируеми концентрации във фракциите на етанол и ацетон за двата сорта. Данните от процедурите за екстракция *in vitro* показват висока биодостъпност в стомашно-чревния тракт на човека на Cu, Mn, Zn и Cd, докато за Ni и Pb само 20÷30% от общата концентрация са биодостъпни.

**B4. „Multivariate statistical assessment of Bulgarian bottled mineral and spring waters“, Mihaylova, V., Lyubomirova, V., Djingova, R., Bulgarian Chemical Communications, 2021, 53 (3), pages:371-379**

Water is essential to human life. Our bodies need a certain amount of water intake on a daily basis to function appropriately. Several health benefits have been attributed to the mineral and trace element content of mineral and spring waters. Although the quality of drinking water depends to a large extent on its microelement composition, only limited data are available about trace element content in Bulgarian bottled spring waters. In this study, using ICP-MS a simultaneous determination of 69 chemical elements in bottled spring waters has been performed and the results were compared to the previous analysis obtained for bottled mineral waters sold on the Bulgarian market. The data for both types of water (mineral and spring) prove that all determined elements are below Bulgarian Regulation No 9 of maximum admissible levels. Only Fe in one brand of spring water is slightly higher than Bulgarian health-based value but lower than EPA. Multivariate statistics (cluster, discriminant and factor analysis) were used to reveal groups of similarity among the investigated mineral and spring waters. For everyday use, along with the alternation of different brands of mineral water also change of the water type might be recommended.

Водата е от съществено значение за човешкия живот. Телата ни се нуждаят от определен прием на вода всеки ден, за да функционират правилно. Много ползи за здравето се приписват на съдържанието на минерали и микроелементи в минералните и изворните води. Въпреки че качеството на питейната вода зависи до голяма степен от нейния микроелементен състав, има ограничени данни за съдържанието на микроелементи в българските бутилирани изворни води. В това изследване с помощта на ICP-MS е извършено едновременно определяне на 69 химични елемента в бутилирани изворни води и резултатите са сравнени с предишен анализ, получен за бутилирани минерални води, продавани на българския пазар. Данните и за двата вида води (минерална и изворна) доказват, че всички определени елементи са под максимално допустимите концентрации според Наредба № 9 за качеството на питейните води. Само Fe в една марка изворна вода е малко по-висока от стойността посочена в наредбата, но е по-ниска от EPA. Използвани са подходи на многовариационната статистика (клъстерен, дискриминантен и факторен анализ) за разкриване на групи на сходство между изследваните минерални и изворни води. За

ежедневна употреба, наред с редуването на различни марки минерална вода, може да се препоръча и смяна на вида на водата.

**B5. „Sediment Assessment of the Pchelina Reservoir, Bulgaria“, Venelinov, T., Mihaylova, V., Peycheva, R., Todorov, M., Yotova, G., Todorov, B., Lyubomirova, V. Tsakovski, S., *Molecules*, 2021, 26 (24), 7517**

The temporal dynamics of anthropogenic impacts on the Pchelina Reservoir is assessed based on chemical element analysis of three sediment cores at a depth of about 100–130 cm below the surface water. The  $^{137}\text{Cs}$  activity is measured to identify the layers corresponding to the 1986 Chernobyl accident. The obtained dating of sediment cores gives an average sedimentation rate of 0.44 cm/year in the Pchelina Reservoir. The elements' depth profiles (Ti, Mn, Fe, Zn, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Sb, Pb, Co, Cd, Ce, Tl, Bi, Gd, La, Th and Unat) outline the Struma River as the main anthropogenic source for Pchelina Reservoir sediments. The principal component analysis reveals two groups of chemical elements connected with the anthropogenic impacts. The first group of chemical elements (Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Sb and Co) has increasing time trends in the Struma sediment core and no trend or decreasing ones at the Pchelina sampling core. The behavior of these elements is determined by the change of the profile of the industry in the Pernik town during the 1990s. The second group of elements (Zn, Pb, Cd, Bi and Unat) has increasing time trends in Struma and Pchelina sediment cores. The increased concentrations of these elements during the whole investigated period have led to moderate enrichments for Pb and Unat, and significant enrichments for Zn and Cd at the Pchelina sampling site. The moderately contaminated, according to the geoaccumulation indexes, Pchelina Reservoir surface sediment samples have low ecotoxicity.

Времевата динамика на антропогенните въздействия върху язовир Пчелина е оценена въз основа на елементния анализ на три седиментни ядки на дълбочина около 100–130 cm под повърхността на водата. Активността на  $^{137}\text{Cs}$  е измерена, за да се идентифицират слоевете, съответстващи на аварията в Чернобил през 1986 г. Полученото датироване на седиментни ядки дава средна скорост на утаяване от 0.44 cm/година в язовир Пчелина. Дълбочинните профили на елементите (Ti, Mn, Fe, Zn, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Sb, Pb, Co, Cd, Ce, Tl, Bi, Gd, La, Th и U) очертават река Струма като основен антропогенен източник в седиментите от яз. Пчелина. Анализът на главни компоненти разкри две групи химични елементи, свързани с антропогенните въздействия. Първата група химични елементи (Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, Sb и Co) има нарастващи времеви тенденции в ядката на седимента на Струма и няма тренд или намалява в ядката на Пчелина. Поведението на тези елементи се определя от промяната в профила на индустрията в град Перник през 90-те години. Втората група елементи (Zn, Pb, Cd, Bi и U) има нарастващи тенденции във времето в седиментните ядки на р. Струма и Пчелина. Повишените концентрации на тези елементи през целия период на изследване са довели до умерено обогатяване на Pb и U и значително обогатяване на Zn и Cd в язовир Пчелина. Умерено замърсените по индексите на геоакумулация проби от повърхностните седименти на язовир „Пчелина“ имат ниска екотоксичност.

**B6. „Biomonitoring of potentially toxic elements in an abandoned mining region using *Taraxacum officinale*: A case study on the “Tsar Asen” mine in Bulgaria“, Mihaylova, V., Yotova, G., Marinova, K., Benderev, A., Lyubomirova, V., Tsakovski, S., *Applied Sciences*, 2023, 13(21), 11860**

Mining is a significant industrial and economic activity, but it can also result in ore waste that contains several potentially toxic elements (PTEs). Furthermore, the wide range of observed transfer and accumulation factors suggests that not only the soil element concentrations but also the soil characteristics are important for uptake, which is recognized as a serious problem with potential impacts on human health and ecosystems. The aim of this study was to perform a pollution risk assessment of a region near an abandoned mine using suitable biomonitoring followed by multivariate statistical treatment of the obtained results. The content of PTEs in the soil and plant samples was determined to exceed the background concentrations typical for Bulgaria. The observed concentrations of copper in this study's soil samples exceeded 2 to 16 times the maximum permissible values. The *Taraxacum officinale* concentrations for PTEs, particularly for Cd (5.13 mg/kg), were higher than the background levels. The obtained results for PTEs show significant TFs for Cd and Sn, while the AFs outline a significant accumulation of Cd and Sb. The applied multivariate statistical approaches revealed differences between the sampling locations and relationships between the elemental transfer/accumulation factors and soil cation exchange capacity. The outcomes from the statistical analysis confirm that the usage of both element factors and soil properties in biomonitoring studies are essential for reliable risk assessment.

Минното дело е промишлена и икономическа дейност, но може да доведе и до рудни отпадъци, които да съдържат потенциално токсични елементи (ПТЕ). Освен това широкият диапазон от наблюдавани трансферни (ТФ) и акумулационни фактори (АФ) предполага, че не само концентрациите на елементите в почвите имат значение, но и характеристиките на почвата са важни за усвояването и потенциалното въздействие върху човешкото здраве и екосистемите. Целта на това проучване е да се извърши оценка на риска от замърсяване на регион в близост до изоставена мина, като се използва подходящ биомониторинг, последван от многовариационна статистическа обработка на получените резултати. Установено е, че съдържанието на ПТЕ в почвените и растителни проби надвишава фоновите концентрации, характерни за България. Наблюдаваните концентрации на Си в почвените проби от това изследване надхвърлят 2 до 16 пъти максимално допустимите стойности. Концентрациите на ПТЕ в *Taraxacum officinale*, особено за Cd (5.13 mg/kg), са по-високи от фоновите нива. Получените резултати за ПТЕ показват значителни ТФ за Cd и Sn, докато АФ очертават значително натрупване на Cd и Sb. Приложените многовариационни статистически подходи разкриват разлики между местата на пробовземане и връзките между факторите на трансфер/акумулация на елементите и катионно-обменния капацитет на почвата. Резултатите от статистическия анализ потвърждават, че използването както на факторите на трансфер и акумулация, така и на свойствата на почвата в изследванията с цел биомониторинг са от съществено значение за надеждна оценка на риска.

**B7. „Study on the elemental composition of *Clinopodium Vulgare* L. - Medicinal plant collected from different regions in Bulgaria“ Bardarov, K., Mihaylova, V., Djingova, R., *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 2015, 21(1), pages:145-152**

The elemental composition of the medicinal plant *Clinopodium vulgare* L., collected from 15 regions of Bulgaria, was studied by ICP-MS and FAAS techniques and data for the concentrations of 19 elements in leaves, blossoms and stems of the plant are presented. Percentage of water extractable part of elements from their total content in plant organs are calculated as well, permitting assessment of the intakes for elements, when the plant is used as tea. Highest concentrations for most of the elements were measured in leaves, where the order of concentrations is  $Ca > K > Mg > Al > Fe > Na > Zn > Mn > B > Sr > Cu > Cr > Ni > Pb > Ce > La > Cd$ . Cadmium as a toxic ingredient has highest (up to 95% from leaves) extractability in water infusions which implies the necessity to control its concentration in the herb. The investigated plants were collected from industry free regions and the data can be used as mean background values for this plant in Bulgaria.

Елементният състав на лечебното растение *Clinopodium vulgare* L., събрано от 15 региона на България, е изследван чрез ICP-MS и FAAS техники и са представени данни за концентрациите на 19 елемента в листата, цветовете и стъблата на растението. Изчислен е и процентът на водоразтворимата част на елементите от общото им съдържание в растителните органи, което позволява оценка на приема на елементи, когато растението се използва като чай. Най-високите концентрации за повечето от анализирания елементи са измерени в листата, като редът е  $Ca > K > Mg > Al > Fe > Na > Zn > Mn > B > Sr > Cu > Cr > Ni > Pb > Ce > La > Cd$ . Кадмият като токсичен елемент има най-висока (до 95% от листата) екстрахируемост във воден извлек, което налага необходимостта да се контролира концентрацията му в билката. Изследваните растения са събрани от райони без индустрия и данните могат да се използват като средни фоновы стойности за това растение в България.

**B8. „Effects of soil properties and anthropogenic activity on the transfer of 52 elements in the system soil/*Taraxacum officinale*“, Journal of soil and sediments“, Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Djingova, R., *Journal of soil and sediments*, 2015, 15(7), pages:1549-1557**

Purpose: It is commonly assumed that the concentration of an element in a plant relates linearly to its concentration in the soil. However, the wide range of reported transfer factors shows that soil concentration of the element is not the only factor influencing its uptake. Recently, the transfer of elements from polluted soils to plants is recognized as a serious problem with a potential impact on human and animal health. The aim of the present research was to combine different factors: soil characteristics, anthropogenic influence, and fractionation of elements for evaluation of their influence on the soil-plant transfer of the elements.

Materials and methods: Using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the concentrations of 52 elements were determined in 27 types of soils after microwave aqua regia digestion. The soil samples were collected from 12 background regions and 15 sites in Bulgaria

with different anthropogenic influence. The bioavailability of the elements was established applying BRC sequential extraction scheme. Cluster and factor analyses were performed using STATISTICA 7.0 software package. The estimation of accuracy was done by the analysis of five standard reference materials: reference stream sediments STD-1, STD-3 and STD-4 (Canada Center for Mineral and Energy Technology, Geological Survey of Canada), IAEA Soil-5, and IAEA-Soil-7.

Results and discussion: The bioavailable part of the majority of essential elements: B, Ca, Mg, Mn, Na as well as Sr was mainly found in the carbonate and easily available fraction of Ba, Cd, Co, Ni, Rb, V, Zn—in the oxide fraction, but Cd, Co, Ni, and Zn were also found in a similar percentage in the organic/sulfide fraction. The rest of the elements were in the organic/sulfide fraction. Cluster and factor analyses revealed the interelement correlations and relations in the investigated soils, as well as the dependence of transfer factors (TFs) on the pseudo total soil concentration, concentration of the element in the soil fractions, pH, cation exchange capacity (CEC), and the organic carbon content.

Conclusions: The investigation of the bioavailability of 52 elements in 27 soils and the transfer in the system soil/*Taraxacum officinale* established that for the majority of the elements, the TF is stable irrespective of the type of soil and pollution. This confirms the linearity assumption and indicates that the plant species is a very important parameter. The fractionation analysis proved that in polluted regions, the major polluting elements are more bioavailable than in clean regions.

Цел: Обикновено се приема, че концентрацията на даден елемент в едно растение е свързан линейно с неговата концентрация в почва. Въпреки това, широкият диапазон от отчетени трансферни фактори показва, че концентрацията на елемента в почвата не е единствения фактор, влияещ върху усвояването му. Наскоро трансфера на елементи от замърсените почви до растенията се признава за сериозен проблем с потенциално въздействие върху здравето на хората и животните. Целта на настоящото изследване е да се съчетаят различни фактори: почвени характеристики, антропогенно влияние и фракционирание на елементите за оценка на влиянието им върху системата почва-растение и преноса на елементите.

Материали и методи: С помощта на маспектрометрия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS) са определени концентрациите на 52 елемента в 27 вида почви след микровълново разтваряне с царска вода. Почвените проби са събрани от 12 фонови и 15 антропогенно повлияни региони в България. Биодостъпността на елементите е установена чрез прилагане на схема за последователна екстракция BRC. Клъстерният и факторният анализ са извършени с помощта на Софтуерен пакет STATISTICA 7.0. Оценката на точността на анализа е направено чрез анализ на пет стандартни референтни материала: STD-1, STD-3 и STD-4, IAEA Soil-5 и IAEA-Soil-7.

Резултати и дискусия: Биодостъпната част на мнозинството от есенциалните елементи: B, Ca, Mg, Mn, Na, както и Sr се дължи на това, че се намират главно в карбонатната и лесно достъпна фракция. Ba, Cd, Co, Ni, Rb, V, Zn се откриват в оксидната фракция, но Cd, Co, Ni и Zn също са намерени с подобен процент в органично-сулфидна фракция. Останалите елементи са основно в органично-сулфидна фракция. С помощта на клъстерен и факторен анализ са установени междуелементните корелации в изследваните почви, както и зависимостта на трансферните фактори (ТФ) от концентрацията на елементите

в почвата, почвените фракции, рН, катионно- обменния капацитет (СЕС) и съдържанието на органичен въглерод.

Заключения: Изследването на биодостъпността на 52 елемента в 27 почви и преноса в системата почва/*Taraxacum officinale* установи, че за мнозинството на елементите, ТФ е непроменен, независимо от вида на почвата и замърсяването. Това потвърждава предположението за линейност и показва, че растителният вид е много важен параметър. Анализът от фракционирането доказва, че в замърсени региони, основните замърсяващи елементи са по-биодостъпни отколкото в чисти райони.

**B9. „The Results of XRF Analysis of the Early Hellenistic Gold Treasure From the Royal Necropolis of Dausdava/Helis (NE Bulgaria)“ Todorov, B., Mihaylova, V., Gergova, D., Kuleff, I. *Archaeologia Bulgarica*, 2016, 10(3), pages:1-15**

The chemical composition of the gold objects, found in an oak chest in the embankment of the Great Sveshtari tumulus in Sboryanovo, from the last decades of the 4th century BC are analyzed by a handheld ED-XRF instrument – Bruker model Tracer III–V. The aim is to determine the concentration of gold (Au), silver (Ag), and copper (Cu). The results show that some of the objects were produced from high purity gold. The lowest value for concentration of gold is 93.5% and the highest one – 99.3%. However, such results on this stage of investigation do not allow any provenance studies for the determination of the sources of the gold.

Химичният състав на златните предмети, открити в дъбов сандък в насипа на Великата Свещарска могила в Сборяново, от последните десетилетия на IV в. пр. н. е. е анализирана с ED-XRF инструмент-Bruker модел Tracer III-V. Целта е да се определи концентрацията на злато (Au), сребро (Ag) и мед (Cu). Резултатите показват, че някои от предметите са произведени от злато с висока чистота. Най-ниската стойност за концентрация на злато е 93,5%, а най-високата - 99,3%. Въпреки това, подобни резултати на този етап на изследване не позволяват никакви проучвания на произхода за определяне на източниците на златото.

**B10. „Comparison of the ability of different plant species to reflect environmental pollution in Bulgaria“, Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Djingova, R., *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, 2019, 25 (3), pages:546-551**

The purpose of this study was to assess the heavy metals (cadmium, lead, zinc, copper, iron and manganese) pollution in three regions in Bulgaria characterized with different type of pollution sources and to compare their bioaccumulation in selected agricultural plant species – perennial (apple and pear) and annual (corn and sunflower). The bioaccumulative ability of different plant parts was also investigated. The bioaccumulation factors of the analyzed heavy metals were evaluated by comparison of the determined concentrations in the plant parts from polluted regions to corresponding metal concentrations in the same plant species collected from a background region. A strong dependence of the accumulation of the studied plants on the specific pollutant was established as well as decreased transfer factors at increased heavy metals concentrations in the soils.



Целта на това изследване е да се оцени замърсяването с тежки метали (кадмий, олово, цинк, мед, желязо и манган) в три региона на България, характеризиращи се с различни видове източници на замърсяване, и да се сравни тяхното биоакумулиране в избрани видове селскостопански растения – многогодишни (ябълка и круша) и едногодишни (царевица и слънчоглед). Биоакумулиращата способност на различни растителни части също е изследвана. Коефициентите на бионагрупване на анализиранияте тежки метали бяха оценени чрез сравнение на определените концентрации в растителните части от замърсени региони със съответните концентрации на металите в същите растителни видове, събрани от фонен регион. Установена е силна зависимост на нагрупване в изследваните растения и конкретния замърсител, както и намалени трансферни фактори при повишени концентрации на тежки метали в почвите.

**B11. „Chemical composition of buckles dated from 3th to the 7th centuries AD found in North-Eastern Bulgaria“, Zlateva, B., Lesigyerski, D., Traykova, L., Mihaylova, V., Mediterranean Archaeology and Archaeometry, 2019, 19(1), pages:107-120**

The archaeological belt accessories are important chronological indicators, thus, can be very useful when studying some historical periods. As being subject to fashion, they carry potential information about social status, gender and ethnicity of the owner as well as about commercial connections and production centers. Archaeometric investigations of the development of belt accessories from the Great Migration Period in Bulgaria lags significantly considering the large amount of finds of this kind. In this study a set of 60 buckles from North-Eastern Bulgaria dated from the 3rd to the 7th centuries AD were investigated using inductively-coupled-plasma atomic emission-spectrometry (ICP-AES) and inductively-coupled-plasma mass-spectrometry (ICP-MS) to check similarities or differences between them. The results show that these belt accessories were made of various kinds of copper alloys such as bronze, brass, or nearly pure copper.

Археологическите коланни аксесоари са важни хронологични индикатори, поради което могат да бъдат много полезни при изучаване на някои исторически периоди. Като подвластни на модата, те носят потенциална информация за социален статус, пол и етническа принадлежност на собственика, както и за търговски връзки и производствени центрове. Археометричните изследвания на развитието на коланните аксесоари от епохата на Великото преселение на народите в България изостават значително предвид големия брой находки от този вид. В това изследване набор от 60 катарамии от Североизточна България, датирани от 3-ти до 7-ми век сл. Хр., са изследвани с помощта на атомноемисионна спектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-AES) и маспектроскопия с индуктивно свързана плазма (ICP-MS). Резултатите показват, че тези аксесоари за колани са направени от различни видове медни сплави като бронз, месинг или почти чиста мед.

**B12. „Assessment of the Bulgarian Wastewater Treatment Plants’ Impact on the Receiving Water Bodies“, Yotova, G., Lazarova, S., Kudlak, B., Zlateva, B., Mihaylova, V., Wiczerzak, M., Venelinov, T., Tsakovski, S., *Molecules*, 2019, 24(12), 2274**

Deterioration of water quality is a major problem world widely according to many international non-governmental organizations (NGO). As one of the European Union (EU) countries, Bulgaria is also obliged by EU legislation to maintain best practices in assessing surface water quality and the efficiency of wastewater treatment processes. For these reasons studies were undertaken to utilize ecotoxicological (Microtox®, Phytotoxkit FTM, Daphtoxkit FTM), instrumental (to determine pH, electrical conductivity (EC), chemical oxygen demand, total suspended solids (TSS), total nitrogen (N) and phosphorus (P), chlorides, sulphates, Cr, Co, Cu, Cd, Ba, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Se, Pb), as well as advanced chemometric methods (partial least squares–discriminant analysis (PLS-DA)) in data evaluation to comprehensively assess wastewater treatment plants’ (WWTPs) effluents and surface waters quality around 21 major Bulgarian cities. The PLS-DA classification model for the physicochemical parameters gave excellent discrimination between WWTP effluents and surface waters with 93.65% correct predictions (with significant contribution of EC, TSS, P, N, Cl, Fe, Zn, and Se). The classification model based on ecotoxicological data identifies the plant test endpoints as having a greater impact on the classification model efficiency than bacterial, or crustaceans’ endpoints studied.

Според много международни неправителствени организации (НПО) влошаването на качеството на водите е основен проблем в световен мащаб. Като страна от Европейския съюз (ЕС), България също е длъжна, прилагайки законодателството на ЕС, да поддържа най-добрите практики при оценката на качеството на повърхностните води и ефективността на процесите на пречистване на отпадъчните води. Поради тези причини беше проведено проучване за комплексна оценка на отпадъчните води на изхода на пречиствателните станции за отпадъчни води (ПЦОВ) и качеството на повърхностните води около 21 големи български града чрез използването на екотоксикологични (Microtox®, Phytotoxkit FTM, Daphtoxkit FTM), инструментални (за определяне на рН, електропроводимост (ЕС), химично потребление на кислород, неразтворени вещества (TSS), общ азот (N), общ фосфор (P), хлориди, сулфати, Cr, Co, Cu, Cd, Ba, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Se, Pb), както и усъвършенствани хемометрични методи за анализ (метод на частично най-малките квадрати с дискриминантен анализ – partial least squares–discriminant analysis – PLS-DA). Класификационният модел, получен чрез PLS-DA на базата на физикохимичните параметри показва отлично разграничаване на отработените отпадъчни води от ПЦОВ и повърхностните води с 93,65% правилни прогнози (със значителен принос на параметрите ЕС, TSS, P, N, Cl, Fe, Zn и Se). Класификационният модел, базиран на данните от екотоксикологичните тестове за анализ, идентифицира тестът, използващ растителни видове като по-значим за класификацията на пробите от повърхностни и отпадъчни води, в сравнение с тестовете, използващи бактериални и ракообразни видове.

**B13. „Enhanced cellular uptake of platinum by a tetracationic Pt(II) nanocapsule and its implications to cancer treatment“, Ahmedova, A., Mihaylova, R., Stoykova, S., Mihaylova, V., Paunova-Krasteva, Ts., Mihaylov, L., Stoitsova, S., Nihtianova, D., Momekov, G., Momekova, D., Yoshizawa M., *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2020, 155, 105545**

Despite the known limitations of cisplatin chemotherapy, the treatment of cancer by platinum-based drugs remains the method of choice for many oncologists. The advancement in drug delivery formulations and protocols of combined treatments provided effective tools to ameliorate the side effects of platinum-based therapies. Another approach to improve the pharmacological profiles of anticancer platinum drugs is to properly modify their structure and composition, which has produced numerous platinum complexes with improved therapeutic effect. Recently, we have demonstrated the strong anticancer potency of supramolecular nanocapsules that form by self-assembly of four bis-anthracene ligands with two metal ions, either Pt(II) or Pd(II). Herein, we focus our study on the Pt(II) nanocapsule and its uptake by two types of cancer cells, suspension cultures of HL-60 cells and the adherent cancer cells HT-29. Comparison of the platinum uptake by cancer cells treated with the nanocapsule and with cisplatin evidenced superior uptake of platinum caused by the nanocapsule, which in HT-29 and HL-60 cells prevails by 21 and 31 times, respectively. Morphological changes in the HL-60 cells induced by the Pt(II) nanocapsule were studied by transmission electron microscopy (TEM) which provided plausible explanation of the uptake results. These data corroborate also with the known nanocapsule's very high cytotoxicity, better selectivity, and lack of cross-resistance with cisplatin. Additionally, our estimations of the drug-drug interactions in combined treatments established the propensity of the nanocapsule to exert supra-additive cytotoxicity in combination with cisplatin against the bladder cancer T-24 cells. All these findings define the scope for more detailed pharmacological characterization of the presented Pt(II) nanocapsule.

Въпреки известните ограничения на химиотерапията с цисплатин, лечението на рак с лекарства на основата на платина остава изборът на много онколози. Напредъкът във формулировките за доставяне на лекарства и протоколите за комбинирано лечение предостави ефективни инструменти за облекчаване на страничните ефекти от терапиите, базирани на платина. Друг подход за подобряване на фармакологичните профили на противораковите платинови лекарства е правилното модифициране на тяхната структура и състав, което е произвело множество платинови комплекси с подобрен терапевтичен ефект. Наскоро ние демонстрирахме силната противоракова сила на супрамолекулни нанокapsули, които се образуват чрез самосглобяване на четири бис-антраценови лиганда с два метални йона, Pt(II) или Pd(II). Тук ние фокусираме нашето изследване върху нанокapsулата Pt (II) и нейното усвояване от два вида ракови клетки, суспензионни култури от HL-60 клетки (промиелоцитна левкемия) и ракови клетки от адхерентен тип HT-29 (колоректален карцином). Сравнението на усвояването на платина от раковите клетки, третирани с нанокapsулата и с цисплатин, показва превъзходно усвояване на платина, причинено от нанокapsулата, което в клетките HT-29 и HL-60 преобладава съответно 21 и 31 пъти. Морфологичните промени в клетките HL-60, индуцирани от Pt(II) нанокapsулата, бяха изследвани чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM), която предостави правдоподобно обяснение на резултатите от поглъщането. Тези данни потвърждават и много

високата цитотоксичност на нанокапсулата, по-добрата селективност и липсата на кръстосана резистентност с цисплатин. Освен това, нашите оценки на взаимодействията лекарство-лекарство при комбинирани лечения установиха склонността на нанокапсулата да упражнява супра-адитивна цитотоксичност в комбинация с цисплатин срещу T-24 клетките на рак на пикочния мехур. Всички тези открития определят обхвата за по-подробна фармакологична характеристика на представената Pt (II) нанокапсула.

**B14. „Water Quality Assessment of Surface Waters and Wastewaters by Traditional and Ecotoxicological Indicators in Ogosta River, Bulgaria“, Yotova, G., Lazarova, S., Mihaylova, V., Venelinov, T., International Journal Bioautomation, 2021, 25 (1), pages:25-40**

Surface water samples in Ogosta River, Bulgaria and wastewater samples at the inlet and outlet of WWTP–Montana were tested for the traditional parameters and ecotoxicological effect. The river and Dam surface waters comply with category A1 of Directive 75/440/EEC for pH, EC, COD, TSS,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , B, Ba, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V and Zn; with category A2 for  $\text{BOD}_5$ ,  $\text{NH}_4^+$ -N and Fe; and with category A3 for TNb and As. The average annual concentrations of Al, Cr (III), Cr (VI) and U are lower than the set limits in the Water Framework Directive. All the levels of the studied parameters in the outlet wastewater samples are lower than the limits, set in Directive 91/271/EEC and in the complex permit of the WWTP. The results of the biotest Phytotoxkit F<sup>TM</sup> show low ecotoxicity of the water samples. Optimization of the sample pretreatment prior to this ecotoxicological test is analyzed and discussed.

Проби от повърхностни води в река Огоста, България и проби от отпадъчни води на входа и изхода на ПСОВ–Монтана са изследвани за традиционните параметри за качество на водите и екоотоксикологичния ефект. Повърхностните води на реката и язовира отговарят на категория А1 на Директива 75/440/ЕЕС за рН, електропроводимост, COD, TSS,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , B, Ba, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V и Zn; с категория А2 за  $\text{BOD}_5$ ,  $\text{NH}_4^+$ -N и Fe; и с категория А3 за TNb и As. Средните годишни концентрации на Al, Cr (III), Cr (VI) и U са по-ниски от определените граници в Рамковата директива за водите. Всички нива на изследваните параметри в пробите от отпадъчни води на изхода на ПСОВ са по-ниски от границите, определени в Директива 91/271/ЕЕС и в комплексното разрешително на ПСОВ. Резултатите от екоотоксикологичния тест Phytotoxkit F<sup>TM</sup> показват ниска екоотоксичност на водните проби. На анализ и обсъждане е подложено оптимизирането на пробоподготовката за използвания екоотоксикологичен тест.

**B15. „Impact Assessment of the Wastewater Treatment Plants’ Discharges on Maritsa River“, Venelinov, T., Yotova, G., Mihaylova, V., Lazarova, S., Tsakovski, S., International Journal Bioautomation, 2021, 25 (2), pages:169-182**

Data analysis of wastewater samples at the outlets of wastewater treatment plants (WWTPs) of Pazardzhik, Plovdiv and Svilengrad, which discharge into the Maritsa River is presented. Total monthly loads for 2017 at the outlets are calculated using the monthly averages for the concentrations of chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, total phosphorus and total nitrogen (TN) and the monthly averages for the flow rates. The contributions of the WWTPs to

the total river loads emphasize that the impact of WWTPs of Pazardzhik and Plovdiv is significantly greater than WWTP of Svilengrad. Additionally, river water samples were collected before and after the discharge points of the WWTPs in August 2018 and analyzed for water quality parameters listed in Directive 75/440/EEC. Comparison between the river concentrations before the outlet of WWTP – Pazardzhik and after the last sampling point (the outlet of WWTP – Svilengrad) indicates an increase for all the studied parameters, except for Al and Cu. Based on the results obtained for TN, the category of the surface water is significantly deteriorated after discharge of the WWTP – Plovdiv. Wastewater effect on the river surface water is also estimated by using a battery of ecotoxicological tests. The results are presented and compared by the classical approach using categorization based on water quality indicators.

Представен е анализ на данни от проби от отпадъчни води на изходите на пречиствателните станции за отпадъчни води (ПСОВ) на Пазарджик, Пловдив и Свиленград, които се заустват в р. Марица. Общите месечни товари за 2017 г. в отработените от ПСОВ отпадъчни води са изчислени, като се използват средномесечните стойности за концентрациите на химична потребност от кислород, биологична потребност от кислород, общ фосфор и общ азот и средните месечни стойности за речния отток. Допринасянето на ПСОВ към общите натоварвания в реката подчертава, че въздействието на ПСОВ-Пазарджик и ПСОВ-Пловдив е значително по-голямо от това на ПСОВ-Свиленград. В допълнение, през м. август 2018 г. е извършено пробовземане от реката преди и след точките за заустване на ПСОВ и е проведен анализ на параметрите за качество на водите, изброени в Директива 75/440/ЕЕС. Сравнението между концентрацията в реката преди заустването на ПСОВ–Пазарджик и след последната пробовземателна точка (изхода на ПСОВ–Свиленград) показва повишение за всички изследвани параметри, с изключение на Al и Cu. Въз основа на получените резултати за общ азот, категорията на повърхностните води значително се влошава след заустване на ПСОВ–Пловдив. Въздействието на отпадъчните води върху повърхностните води на реката е оценено и чрез използване на набор от екотоксикологични тестове. Резултатите са представени и сравнени по класическия подход чрез използване на категоризация на базата на показателите за качество на водите.

**B16. „Determination of imidacloprid, cypermethrin and chlorpyrifos ethyl in water samples using high-performance liquid chromatography“, Mihaylova, V., Todorov, B., Lyubomirova, V., Djingova, R., Bulgarian Chemical Communications, 2021, 53 (1), pages:55-60**

A high-performance liquid chromatography method is developed and validated for determination of imidacloprid, cypermethrin and chlorpyrifos ethyl in water samples. Separation is performed with a chromatographic column C18 (MicrosorbMV, 100-5, C18, 150 × 4.6 mm) using a mobile phase consisting of methanol/water (70:30, v/v) at a flow rate of 0.5 mL min<sup>-1</sup> and UV detection at 205 nm. The method exhibits good linearity in the range of 1-1000 µg L<sup>-1</sup> for the analyzed pesticides. The percentage recovery of the method at three concentration levels (10, 100, and 1000 µg L<sup>-1</sup>) is within 98.6 to 101.6% for the three pesticides. The limit of quantification is low (0.51, 1.20 and 1.50 µg L<sup>-1</sup> for imidacloprid, cypermethrin and chlorpyrifos ethyl, respectively) which enables their determination in water samples at low concentration levels. A stability test of

imidacloprid, cypermethrin and chlorpyrifos ethyl was also performed to predict their stability in surface water under variation of ambient temperature.

Разработен е и валидиран метод за определяне на имидаклоприд, циперметрин и хлорпирифос етил във водни проби с високо-ефективна течна хроматография. Разделянето е извършено с хроматографска колона C18 (Microsorb-MV, 100-5, C18, 150 × 4,6 mm), като е използвана подвижна фаза, състояща се от метанол/вода (70:30, v/v) при скорост на потока 0.5 mL min<sup>-1</sup> и UV детекция при 205 nm. Методът показва добра линейност в диапазона от 1-1000 µg L<sup>-1</sup> за анализирани пестициди. Аналитичният добив при концентрации 10, 100 и 1000 µg L<sup>-1</sup> е в рамките на 98.6 до 101.6% за трите пестицида. Границата на количествено определяне е ниска (0.51, 1.20 и 1.50 µg L<sup>-1</sup> съответно за имидаклоприд, циперметрин и хлорпирифос етил), което позволява тяхното определяне във водни проби при ниски концентрационни нива. Извършен е и тест за стабилност на имидаклоприд, циперметрин и хлорпирифос етил, за да се предвиди тяхната стабилност в повърхностни води при изменение на температурата на околната среда.

**B17. „Purposely Development of the Adaptive Potential of Activated Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Focused on the Treatment of Landfill Leachate“, Belouhova, M., Yotinov, I., Shneider, I., Dinova, N., Todorova, Y., Lyubomirova, V., Mihaylova, V., Daskalova, E., Lincheva, S., Topalova, Y., Processes, 2022, 10 (3), 460**

Biological treatment is a key technology in landfill leachate treatment. However, often its efficiency is not high enough due to the pollutants in concentrations above the critical ones. The present study aimed to investigate the adaptive responses that occur in activated sludge (AS) during landfill leachate purification. A model process with AS from a municipal wastewater treatment plant and landfill leachate in increasing concentrations was constructed. The data showed that when dilutions 25 and 50 times had been applied the structure of the AS was preserved, but the COD cannot be reduced below 209 mg O<sub>2</sub>/L. The feed of undiluted leachate destroyed the AS structure as SVI was reduced to 1 mL/g, biotic index to 1, floc size was greatly reduced and COD remained high (2526 mg O<sub>2</sub>/L). The dominant group of protozoa was changed from attached to free-swimming ciliates. An increase of the bacterial groups responsible for the xenobiotics elimination (aerobic heterotrophs, genera Pseudomonas, Acinetobacter, Azoarcus, Thauera, Alcaligenes) was registered. This was accompanied by a significant increase in free bacteria. The obtained data showed that for optimal treatment of this type of water it is necessary to include a combination of biological treatment with another non-biological method (membrane filtration, reverse osmosis, etc.).

Биологичното пречистване е ключова технология при пречистването на инфилтратата от сметищата. Въпреки това, често ефективността му не е достатъчно висока поради замърсители в концентрации над критичните. Настоящото проучване има за цел да изследва адаптивните реакции, които се появяват в активната утайка (AS) по време на пречистването на инфилтратата от сметищата. Конструиран е модел на процес с AS от градска пречиствателна станция за отпадъчни води и инфилтрат от сметища в нарастващи концентрации. Данните показват, че когато са приложени разреждания 25 и 50 пъти, структурата на AS е запазена, но

COD не може да бъде намалена под 209 mg O<sub>2</sub>/L. Подаването на неразреден инфилтрат разруши структурата на AS, тъй като SVI беше намален до 1 mL/g, биотичният индекс до 1, размерът на флокулите беше значително намален и COD остана висока (2526 mg O<sub>2</sub>/L). Доминиращата група протозои е променена от прикрепени към свободно плуващи реснички. Регистрирано е увеличение на бактериалните групи, отговорни за елиминирането на ксенобиотиците (аеробни хетеротрофи, родовете *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Azoarcus*, *Thauera*, *Alcaligenes*). Това беше придружено от значително увеличение на свободните бактерии. Получените данни показваха, че за оптимално третиране на този вид вода е необходимо да се включи комбинация от биологично третиране с друг небιологичен метод (мембранна филтрация, обратна осмоза и др.).

**B18. „Aluminium in the Water Supply System of Sofia City, Bulgaria“, Angelova, I., Yotova, G., Mihaylova, V., Venelinov, T., *International Journal Bioautomation*, 2022, 26 (3) pages:241-254**

Elevated concentrations of aluminium have been found at the outlets of the Drinking Water Treatment Plants (DWTPs) of Sofia city, Bulgaria and in separate sampling points in the water supply network. Cluster analysis is performed for multivariate data interpretation of the distribution of Al concentrations during 2019 at 19 water sampling points (2 DWTPs outlets and 17 points within the city water supply system). Although the concentration of aluminium in the outlet of the treatment plants differ significantly, both of them fall into the same cluster, as the concentrations during the year change in the same manner. The formed cluster of both the treatment plants and most of the studied sampling points indicate the mixed origin of the purified water and proves that the concentration of Al in tap water is dominated by the qualities and quantities from the different sources of the supplied water, rather than by the secondary processes in the network for areas with predominant steel and polyethylene (PE) pipes. A distinct exception are the areas with old asbestos cement pipelines where potential release of the metal from the cement affects the Al distribution in the water supply system.

Установени са повишени концентрации на алуминий на изходите на Пречиствателните станции за питейни води (ПСПВ) на гр. София, България и в отделни пробовземателни пунктове във водоснабдителната мрежа. Проведен е клъстерен анализ с цел многовариационен анализ и интерпретация на данните за разпределението на концентрацията на Al през 2019 г. в 19 пробовземателни точки (2 от изхода на ПСПВ и 17 точки в градската водоснабдителна мрежа). Въпреки, че концентрацията на алуминий на изхода на пречиствателните станции се различава значително, и двете попадат в един и същи клъстер, тъй като се наблюдават сходни изменения в концентрацията на алуминий през годината. Клъстерът, формиран както от пречиствателните станции, така и от по-голямата част от пробовземателните пунктове, показва смесения произход на пречистената вода и доказва, че концентрацията на Al в чешмяната вода в по-голяма степен се определя от качеството и количеството вода, доставено от различните източници, отколкото от вторичните процеси, протичащи в тръбопроводите в районите с преобладаващи стоманени и полиетиленови (PE) тръби. Отчетливо изключение са районите със стари тръбопроводи от

азбестоциментови тръби, където потенциалното отделяне на метала от цимента влияе върху разпределението на Al във водоснабдителната мрежа.

**B19. „Chemometric Evaluation of WWTPs’ Wastewaters and Receiving Surface Waters in Bulgaria“, Mihaylova, V., Yotova, G., Kudlak, B., Venelinov, T., Tsakovski, S., *Water*, 2022, 14 (4), 521**

Wastewater treatment plant (WWTP) installations are designed and operated to reduce the quantity of pollutants emitted to surface waters receiving treated wastewaters. In this work, we used classical instrumental studies (to determine chemicals and parameters under obligations put with Directive 91/271/EEC), ecotoxicological tools (Sinapis alba root growth inhibition (SA-RG) and Heterocypris incongruens mortality (MORT) and growth inhibition (GRINH)) and multivariate statistical analysis to gain information on feature profiles of WWTPs’ effluents and the possible burden of surface water bodies receiving treated wastewaters in eleven locations of Bulgaria. Initial screening of results has shown that only phosphorus content exceeds the admissible level in 5 out of 11 WWTP effluents, while As, Cr, Cu, Mn, and Zn show exceedance at several locations. The multivariate statistical analysis reveals the discriminating water quality parameters and outlines the ability of Heterocypris incongruens to evaluate the ecotoxicological potential of different groups of waters.

Пречиствателните станции за отпадъчни води (ПСОВ) са проектирани и експлоатирани така, че да намалят количеството на замърсителите, изпускани в повърхностните води, в които се заустват отработените отпадъчни води. В представеното проучване са използвани класически инструментални изследвания (за определяне на химични и физикохимични параметри, определени съгласно Директива 91/271/ЕЕС), екотоксикологични тестове (потискане на растежа на корените на *Sinapis alba* (SA-RG); и смъртността (MORT) и потискане на растежа (GRINH) на *Heterocypris incongruens*) и многовариационен статистически анализ за получаване на информация относно особеностите в профила на отработените отпадъчни води от ПСОВ в единадесет места в България и възможното натоварване на повърхностните водни тела, в които те заустват. Първоначалният преглед на резултатите показва, че само съдържанието на фосфор надвишава допустимото ниво в 5 от 11 проби отпадъчни води от ПСОВ, докато As, Cr, Cu, Mn и Zn показват превишение на отделни места. Многовариационният статистически анализ разкрива параметрите за качеството на водите, които са значими за класификацията на пробите и очертава способността на *Heterocypris incongruens* да оценява екотоксикологичния потенциал на различни типове води.

**B20. „Archaeometric Study of Belt Fittings to Late Antiquity in Bulgaria“, Traykova, L., Zlateva, B., Lesigarski, D., Mihaylova, V., Vagalinski, L., Kuleff, I., *Archaeologia Bulgarica*, 2022, 2, pages: 39-91**

The current investigation is a continuation of the project about the chemical composition of belt fittings dated from the end of the 3rd c. to the first half of the 7th c. AD in Bulgaria and covers archaeological finds from different geographical regions. In this study, we analyzed 169 samples



(buckles, plate of buckles, strap – end and tongues of buckles) by portable XRF and ICP-AES was used for a selection. The main advantage of p-XRF spectrometry is the possibility to analyze objects on the spot, almost without causing any damage, which is very important for finds with very high historical and museum exposition value. The results show that only 11 buckles were made from silver, and the rest belt fittings were made from various kinds of copper alloys, such as bronze, brass, semi-red brass, gunmetal, etc.

Настоящото изследване е продължение на проекта за химичния състав на коланния обков от края на 3в. до първата половина на 7в. AD в България и обхваща археологически находки от различни географски региони. В това проучване ние анализирахме 169 проби (катарами, плоча с катарами, каишка – край и езици на катарами) чрез преносим XRF и ICP-AES. Основното предимство на p-XRF спектрометрията е възможността да се анализират обекти на място, почти без да се причиняват щети, което е много важно за находки с много висока историческа и музейна експозиционна стойност. Резултатите показват, че само 11 катарами са направени от сребро, а останалите аксесоари за колан са направени от различни видове медни сплави, като бронз, месинг, получервен месинг, бронз и др.

**B21. „Pyrenebutyrate Pt(IV) Complexes with Nanomolar Anticancer Activity“, Ahmedova, A., Mihaylova, R., Stoykova, S., Mihaylova, V., Burdzhiev, N., Elincheva, V., Momekov, G., Momekova, D., *Pharmaceutics*, 2023, 15(9), 2310**

Research on platinum-based anticancer drugs continuously strives to develop new non-classical platinum complexes. Pt(IV) prodrugs are the most promising, and their activation-by-reduction mechanism of action is being explored as a prospect for higher selectivity and efficiency. Herein, we present the anticancer potency and chemical reactivity of Pt(IV) complexes formed by linking pyrene butyric acid with cisplatin. The results from cytotoxicity screening on 10 types of cancer cell lines and non-malignant cells (HEK-293) indicated IC<sub>50</sub> values as low as 50-70 nM for the monosubstituted Pt(IV) complex against leukemia cell lines (HL-60 and SKW3) and a cisplatin-resistant derivative (HL-60/CDDP). Interestingly, the bis-substituted complex is virtually non-toxic to both healthy and cancerous cells of adherent types. Nevertheless, it shows high cytotoxicity against multidrug-resistant derivatives HL-60/CDDP and HL-60/Dox. The reactivity of the complexes with biological reductants was monitored by the NMR method. Furthermore, the platinum uptake by the treated cells was examined on two types of cellular cultures: adherent and suspension growing, and proteome profiling was conducted to track expression changes of key apoptosis-related proteins in HL-60 cells. The general conclusion points to a possible cytoskeletal entrapment of the bulkier bis-pyrene complex that could be limiting its cytotoxicity to adherent cells, both cancerous and healthy ones.

Изследванията на платина- базирани противоракови лекарства непрекъснато се стремят да разработят нови неklasически платинени комплекси. Pt(IV) предлекарствата са най-обещаващите и техният механизъм на действие, активиране чрез редукция се изследва като перспектива за по-висока селективност и ефективност. Тук представяме противораковата сила и химическата реактивност на Pt(IV) комплекси, образувани чрез свързване на пирен бутирова киселина с цисплатин. Резултатите от скрининга за

цитотоксичност на 10 вида ракови клетъчни линии и незлокачествени клетки (HEK-293) показват стойности на IC<sub>50</sub> толкова ниски, колкото 50-70 nM за монозаместения Pt(IV) комплекс срещу клетъчни линии на левкемия (HL-60 и SKW3) и резистентно на цисплатин производно (HL-60/CDDP). Интересното е, че бис-заместеният комплекс е практически нетоксичен както за здрави, така и за ракови клетки от адхезивни типове. Независимо от това, той показва висока цитотоксичност срещу мултирезистентни производни HL-60/CDDP и HL-60/Dox. Реактивоспособността на комплексите с биологични редуктори се следи с метода ЯМР. Освен това, поглъщането на платина от третираните клетки беше изследвано върху два типа клетъчни култури: адхезионни и суспензионни, и беше проведено профилиране на протеоми, за да се проследят промените в експресията на ключови протеини, свързани с апоптоза, в HL-60 клетки. Общото заключение сочи към възможно цитоскелетно улавяне на по-обемистия бис-пиренов комплекс, което може да ограничи неговата цитотоксичност към прилепнали клетки, както ракови, така и здрави.

София,  
05.02.2024 г.