

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема: **„Характеристика на биомаркери и полициклични ароматни въглеводороди във въглища с различна степен на въглефикация и пепели от български топлоелектрически централи“** за получаване на образователна и научна степен **доктор** по специалност 4.4. „Науки за Земята“, на маг. Деница Апостолова, докторант на самостоятелна подготовка към Софийския Университет „Св. Кл. Охридски“, Геолого-географски факултет, Катедра „Геология, палеонтология и изкопаеми горива“, с научен ръководител проф. д-р Ирена Костова от проф. д-р Мая Дачова Стефанова, Институт по органична химия с ЦФ, БАН

### I. Представяне на докторантката.

Деница Годорова Апостолова е родена през 1981 г. в София. След завършване на Химическия техникум „Проф. Ас. Златаров“ е студентка в Химическия Факултет на Софийския Университет „Св. Кл. Охридски“, където получава диплома **„Бакалавър“**. Продължава образованието си с редовно обучение в същия университет и през юни 2010 получава диплома **„Магистър“** по специалност „Геология“, магистърска програма „Приложна геохимия“, с отличен среден успех от обучението и 80.5 кредита.

От 2002 до сега работи на длъжност „специалист-химик“ в по-горе посочената катедра на Софийския Университет. За този период е придобила редица умения по химически анализ на изкопаеми горива, почви и други органични материали. От предоставената документална справка прави впечатление участието ѝ в голям брой научни проекти, 10 бр.

За професионалното израстване на маг. Деница Апостолова спомага три месечната ѝ специализация през 2016 в Минния Университет, град Льобен, Австрия. Там тя усвоява и прилага съвременни методи за анализ на геоложки обекти. Важна част от експерименталната работа по дисертацията при използване на висок клас съвременно експериментално оборудване е извършена в тясно сътрудничество със специалисти от Минния Университет, Австрия.

Следващата специализация е през 2017 в Лондон по тема свързана с определяне на замърсявания с Pb, Cd и As в почви от околностите на Българската антарктическа база, о-в

Ливингстон и тези от Артика. Следват още две Антарктически експедиции и участие в научно-изследователски круиз в Средиземно море. Докторантката е член на научни организации свързани с антарктическите изследвания и е член на управителния съвет на Асоциацията на младите полярни изследователи.

Дисертантката е приложила списък с участия в 7 научни мероприятия, от които две в чужбина и 5 национални конференции с международно участие. Прави добро впечатление фактът, че на ежегодните конференции „Геонауки“ тя и съавторите ѝ докладват пред научната общественост постигнатото през годината по анализ на биомаркери и ПАВ в български въглища.

Деница Апостолова ползва английски език и изследванията ѝ са публикувани на английски и е по-вероятно те да станат достояние на световната научна общност.

## **II. Количествена характеристика и обща оценка на дисертационната работа.**

Дисертационният труд е изложен на 139 машинописни страници и е оформен в три основни раздела:

- Изследване на биомаркери и полициклични ароматни въглеводороди /ПАВ/ в 8 български басейни с различни по ранг въглища,  $R_o, \%$  - 0.17-5.2. Материалът е изложен на 45 стр, 8 таблици и 28 фигури.
- Характеристика на ПАВ във въглищата постъпващи за изгаряне в топлоелектрически централи /ТЕЦ/ - 14 стр., в т.ч. 3 таблици и 5 фигури.
- Характеристика на ПАВ в летящата пепел от изгаряне на въглища в ТЕЦ – 25 стр., в т.ч. 3 таблици и 23 фигури.

Освен това дисертационният труд включва Литературен обзор, Материали и методи, Геоложка характеристика на изследваните басейни, Изводи и Приноси.

От гледна точка на съотношение между отделните части дисертацията е добре структурирана. Във връзка с дисертационния труд има 2 бр. публикации, от които 1 в престижно международно списание с висок импакт фактор - International Journal of Coal Geology /IF 4.13/ и към момента има 21 цитата. В това изследване в авторския колектив дисертантката е на последно място. Другата е публикувана в Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci., IF 0.233, където в реда на авторите докторантката е на първа позиция. Добро впечатление

оставят и двете участия в национални конференции с международно участие, които са изцяло по темата на дисертацията и маг. Д. Апостолова е първи автор.

Дисертацията е написана на добър професионален език, оформена е прегледно и оставя добро впечатление. Целта на дисертацията и задачите са дефинирани убедително. Подробно са описани използваните методи на обработки на набелязаните обекти. Също така много информативно са изложени методите за анализ прилагани в дисертацията, като особено внимание е отделено на ГХ-МС, метод заемащ важно място в проведените изследвания. Всичко това е изложено изчерпателно и с разбиране. Убедително се възприема и основната част на дисертацията, посветена на получените резултати и тяхната интерпретация.

На този етап приносите на дисертационния труд са предимно от фундаментален характер, представляващи новост за науката и обогатяване на съществуващите знания. Както вече бе отбелязано, част от резултатите са достойни на научната общност чрез представяне на научни форуми и публикуване в научни списания на английски език реферирани от Scopus, Scholar, Web of Sciences и др .

Отбелязаното дотук е много сериозна предпоставка за една успешна защита.

### **III. Научна същност на дисертацията.**

Значимостта на проблема за определяне съдържанието на ПАВ в твърдите горива, в газовите емисии от изгарянето им ТЕЦ, в летищата пепел, в отпадните продукти съхранявани в насипища и др. независимо от многобройните изследвания в световен мащаб, прави актуални научните търсения в тази област. То се определя от развитието на методи за анализ на ПАВ и стремежът да бъдат проучени и усъвършенствани възможностите за изолиране и охарактеризиране на все повече индивидуални съединения. В тази насока представеният за рецензия дисертационен труд е нова стъпка за България и убедително попълва липсваща информация по проблема.

Първата част на дисертацията е посветена на изучаване на състава на биомаркери и ПАВ в български въглища от различен ранг. Чрез Rock Eval пиролитична техника е определен типа на керогена. Изучени са 8 басейна, в т.ч. Източномаришки, Бургаски, Пернишки, Станянки, Ораново-Симитлийски, Балкански, Добруджански и Свогенски.

Охарактеризирано е екстрахируемостта на органичното вещество, като внимание е отделено на неутралните и ароматни фракции. Количествено са определени следните групи съединения: линейни и циклични алкани, изопреноиди, частично ароматизирани дитерпеноиди, продукти от разграждане на тритерпеноиди и др. Данни за състава на биомаркери от Ораново-Симитлийски басейн се публикуват за първи път. Другите резултати допълват и обогатяват вече съществуваща информация.

В точка 4.4. от същата глава докторантката излага данни за състава на ПАВ във въглища от по-горе посочените басейни. Тези изследвания са проведени за първи път в България. Определено е абсолютното съдържание на ПАВ, разпределение по ароматни цикли, изчислено е съдържанието на ПАВ в  $\mu\text{g/gTOS}$ . Обект на проследяване са ПАВ, описани от US EPA като приоритетни замърсители, определена е степента на канцерогенност спрямо бенз/а/пирен, B(a)PE. Установено е, че за всички въглища стойността е  $< 1$ , единствено за Бургаския и Пернишки басейни са пресметнати B(a)PE  $> 1$  /около 1,4/, което ги определя като потенциално канцерогенни макар, че изчислените стойности са близки до 1.

Много високо оценявам описаната корелационната зависимост между общото съдържание на ПАВ и отражателната способност на витринита, Фиг. 4.2. – отново за първи път проследена зависимост за въглища от български басейни.

Тази глава от дисертацията завършва с изводи за палеобстановката в торфището и типа на органичното вещество направени на база състава на биомаркерите и пиролитични данни.

Следващата глава на дисертационния труд е посветена на характеристика на ПАВ във въглищата подаване за изгаряне в ТЕЦ. Сред определяне на основните показатели на въглищата е пристъпено към обстоен анализ на ПАВ по методика описана по-горе. Обезпокоително висока стойността от B(a)PE 4.01 е изчислен за въглищата изгаряни в ТЕЦ „Република“, основно въглища от Пернишкия басейн. За тези въглища също са определени завишени B(a)PE стойности, 1.40 /Таблица 4.8/.

В гл. 6 на дисертационния труд е описана общата характеристика на летливи пепели от седем ТЕЦ изгарящи въглища от български басейни. Анализирани са проби от различните редове на електрофилтри, както следва: 3 реда от ТЕЦ „Марица 3“, 3 от ТЕЦ „Бобов дол“, 3 от ТЕЦ „Република“, 5 от ТЕЦ „Варна“, 3 от ТЕЦ „Русе“ и по една средна

проба от ТЕЦ „Марица-Изток 2 и ТЕЦ „Марица-Изток 3“. Общо 19 проби са анализирани чрез съвременни спектрални и хроматографски методи. Това е първото мащабно изследване проведено в България върху този проблем.

Електронно-микроскопските наблюдения върху пепелни частици показват преобладаващо присъствие на аморфно вещество под формата на стъклени сфери (70 - 98 %), шпинел, скални фрагменти, изотропен/анизотропен кокс и неизгорели въглищни частици. Потърсена е аналогия в абсорбционното поведение на ПАВ с Hg. Направено е допускане, че ПАВ заемат същите микропространства в пепелните частици като Hg, а именно, ПАВ се разполагат в микро- и мезопорите при летливите пепели от ТЕЦ „Марица-Изток 2“, ТЕЦ „Марица - Изток 3“ и ТЕЦ „Марица 3“, изгарящи лигнити и в микропорите в пепелите от ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“, захранвани с черни въглища.

В същата глава от дисертацията е описан състава на екстрахираното органично вещество от летливи пепели, определен чрез ГХ-МС. Изказано е предположение относно източника на органично вещество в отпадните продукти от ТЕЦ: - недоизгорелите органични съединения в постъпващите въглища; - и/или новоформирани съединения от реактивни молекули получени при термичен крекинг на въглищното органично вещество, процеси протичащи в горивната камера.

След прилагане на системен ход за анализ споменат по-горе, подробно е описан състава на ПАВ, в  $\mu\text{g/gTOC}$ , като ПАВ са групирани в такива проследявани от US EPA като приоритетни замърсители, други ПАВ, алкилирани нафталини и фенантрени. По-голямо количество на ПАВ, определяни от EPA и US EPA, е установена в летливите пепели от ТЕЦ „Марица 3“ и 2-ри ред на ЕФ от ТЕЦ „Република“. По-ниско е съдържанието на ПАВ в ТЕЦ „Варна“ и ТЕЦ „Русе“ изгарящи по-висок ранг въглища, за което е необходимо поддържане на по-високи температури на горивния процес.

Допълнително в изследването на докторантката ПАВ от различните редове на ЕФ са подразделени на ниско- и вискомолекулни, пресметнати са ПАВ с 3-, 4-, 5- и 6-ароматни цикли и са изчислени B(a)PE индекси. Потърсена е зависимост между общите съдържания на ПАВ, в  $\mu\text{g/gTOC}$ , и съдържанието на въглерод, %. Висока стойност за корелационния коефициента  $R^2=0.888$  е определен за ТЕЦ „Варна“, което би могло да се обясни с по-големи брой данни за стъпала на ЕФ.

Степента на канцерогенност на ПАВ, спрямо US EPA проследявани ПАВ, има стойност > 1 само за пепели от първи ред на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“, B(a)PE 1.07.

#### **IV. Приноси на дисертацията.**

Приносите на дисертацията са оформени в гл. 8 на дисертационната работа като се основават на изводи направени в изследването и подробно изброени в гл. 7 на дисертацията. Тъй като голяма част от описателните приноси са споменати при разглеждане на отделните експериментални глави, накратко може да се формулират следните основни постижения:

- Допълнена е и обогатена информацията за състава на биомаркерите за 8 български въглищни басейни като всички данни са **количествено** описани. За първи път е изучен състава на биомаркери за Орановски-Симитлийски въглищен басейн. Направен е опит за реконструкция на палеоботаническите условия в торфищата.
- За първи път е изучен състава на ПАВ в изходни въглища, въглища подавани за изгаряне в ТЕЦ, в летлива пепел от изгаряне на лигнитите и въглища висок ранг в ТЕЦ. Данните са количествено обвързани, корелирани и обсъдени съгласно потенциалното им канцерогенно действие.
- Изказани са предположения относно механизма на абсорбция на ПАВ от фините прахови частици и възможности за формиране на „транс-гранични замърсявания“.
- Определена е потенциалната степен на канцерогенност за захранващи въглища, тези постъпващи за изгаряне в ТЕЦ, и отпадни продукти на енергетиката на база изчисляване на B(a)PE.

#### **V. Критични бележки и препоръки.**

Дисертационният труд на Деница Апостолова не поставя началото на изучаване на състава на биомаркерите в български въглища /вж. Табл. 1/, но по същество в това направление е съществена и качествена крачка напред. Високо оценявам количествената интерпретация на широка гама от биомаркери. Тук бих си позволила да наблегна на факта, че експерименталните резултати дават възможност за изчисляване на много повече параметри, които да прецизират палеообстановката в торфището, напр.  $P_{aq}$ , TAR, да се построят зависимостта  $Pr/nC_{17}$  vs.  $Ph/nC_{18}$  и др.

Всички тези данни биха позволили да се оцени нивото на вода и условията в торфището и биха способствали за по-голямата достоверност на изводи описани в Табл. 4.7. Данните за състава на биомаркерите позволява да се направят и допускания относно състава на палеорастителност в торфеното блато и да спомогне за реконструкция на условията на формиране на изследваните проби въглищата.

На стр. 16, р. 13 /отдолу-нагоре/ е написано, че „една малка част от ПАВ, посочени от US EPA представляват риск за човешкото здраве“. Това не е вярно. Всички ПАВ, в по-малко или по-голяма степен, имат канцерогенно/мутагенно действие, особено хетероаром съдържащите им аналози. US EPA стартира изследванията си с 16 ПАВ като най-прости, с цел да се започне проучването и да има база за сравнение между отделните изследователски групи.

На стр. 47, фиг. 4.5 в разпределението на алканите отсъства или е в много ниско съдържание хомолог  $nC_{29}$ . Това не е логично и не отговаря на експериментални данни /Atanassova *et al.* 2017, Stefanova, непубликувани данни/. Дисертантката да обърне внимание на този резултат при публикуване.

Стр. 79, Табл. 4.8 - B(a)PE индекс е безразмерна величина. Да отпадне  $\mu\text{g/gTOC}$ .

В текста не е дефинирано какво се подразбира под „други ПАВ“ – кои ПАВ са включени?

Данни за елементния анализ в Табл. 6.1. са озадачаващи. Има грешка при пресмятане на общата сяра за трите реда на ЕФ на ТЕЦ „Марица 3“.

Уместно би било да се поместят в отделна таблица стойностите за B(a)PE по литературни данни на 16 ПАВ проследявани от US EPA.

Независимо от изброените грешки и неточности представеният дисертационен труд е първото мащабно изследване на състава на биомаркери и ПАВ в български въглища и отпадни продукти от изгарянето им в ТЕЦ. Препоръчвам на докторантката да оформи резултатите си и в най-скоро време да ги направи достойние на научната общност.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд е завършена, актуална и прецизно изпълнена разработка в областта на органичната геохимията на въглищата. С него докторантката се

представя като квалифициран изследовател, усвоил и приложил съвременни методи за анализ, владеещ аналитичните практики и способен да поставя и решава проблеми от научен характер. На основание на това с убеденост **предлагам** на *почитаемото Научно жури* да присъди образователната и научната степен **доктор** на маг. Деница Тодорова Апостолова, докторант на самостоятелна подготовка към Софийския Университет „Св. Кл. Охридски“, ГГФ, Катедра „Геология и палеонтология и изкопаеми горива“ по специалност 4.4. „Науки за Земята“.

Ноември 2018 г.

Рецензент:

Проф. д-р Мая Стефанова



