

Рецензия

От: **проф. Искра Витанова Иванова, дбн,**

Относно: *оценка на дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен “доктор” в Професионално направление 4.4 Науки за земята, Научна специалност: „Системи и устройства за опазване на околната среда”*

Със заповед № Р380 от 25.05.2022 г. на Ректора на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски” съм определена за член на научното жури.

Автор на дисертационния труд: Светлин Антонов Тошев

Заглавие на дисертационния труд: **ИЗКУСТВЕНИ НАНОМАШИНИ ЗА МОНИТОРИНГ И ИЗВЛИЧАНЕ НА ЗАМЪРСИТЕЛИ В ОКОЛНАТА СРЕДА**

Научни ръководител: проф. дн Александър Луканов

1. АКТУАЛНОСТ И ЗНАЧИМОСТ НА РАЗРАБОТВАНИЯ ПРОБЛЕМ

Разработването на задвижващи се наномасштабни устройства (наноматериали, молекули, супрамолекулни структури и др.) е едновременно голямо предизвикателство, но същевременно формира нова научно-изследователска област. Поради тази причина изследователските усилия през последното десетилетие са фокусирани към развитие на т. нар. нано-устройства и машини, които са способни да превръщат различни видове енергия (оптична, магнитна, ултразвук, радиочестотна и др.) в механично задвижване или химически реактивоспособни частици. Постигнат е значителен пробив в разработването на дизайни и синтези на микро и нано двигатели, които са задвижвани, чрез прилагане на различни външни енергийни източници, например електрофореза, химични реакции на хетерогенна повърхност и отделяне на микромехурчета, дифузиофореза, и чрез използване на външни стимули като светлина, магнитно поле или ултразвуково въздействие. Уникалните физикохимични и химичните свойства на наноустройствата, базирани на способността им да превръщат светлинната или химичната енергия в механично движение, да катализират реакции или управляват процеси, създават и нови методи за ремедиация и мониторинг на замърсени площи. Това ново развитие е от особено значение за екологията, тъй като акумулирането на замърсители в околната среда непрекъснато нараства със застрашителни размери и решението на този проблем със съществуващите конвенционални методи представлява огромно предизвикателство за еколозите. Използването на новите

наноматериали и нанотехнологиите доказаха, че са изключително полезен инструмент за справяне с разнообразни проблеми при опазване на околната среда.

Всичко това ми дава основание да оценя като актуална представената научна разработка, с потенциал за научни постижения, които да имат бърза практическа реализация.

2. ОБЕМ И СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

Дисертацията е изложена на 150 стандартни страници текст. Спазена е общоприетата схема и препоръчителните съотношения между отделните части на труда, както следва:

- ✓ *Литературен обзор – 31 стр.;*
- ✓ *Цел и задачи – 1 стр.;*
- ✓ *Материали и методи – 28 стр.;*
- ✓ *Резултати и обсъждане – 62 стр.;*
- ✓ *Изводи - 1 стр.;*
- ✓ *Приноси - 1стр.;*
- ✓ *Литература – 12 стр.*

Получените резултати са илюстрирани с 31 фигури и 3 таблици и са представени 146 литературни източника. Експерименталната работа е извършена в лабораториите на катедра Инженерна геоекология и частично в Университета Сайтама, Япония.

3. ЛИТЕРАТУРНА ОСВЕДОМЕНОСТ И ПОСТАНОВКА НА ЦЕЛТА И ЗАДАЧИТЕ

Настоящата дисертация е комплексна и предполага добро познаване на литературните източници и методите за решаването ѝ. Докторантът е направил обстоен преглед на постиженията на други изследователи, които е успял да предаде и анализира върху 28 страници в литературния обзор. Обзорът представя детайлно състоянието на проблема и доказва необходимостта от разработването на дисертационната теза. В настоящия литературен обзор е представен напредъка и приложенията на отделни наномашините, които демонстрират различни възможности за мониторинг и ремедиация на околната среда, вариращи от ускорено обеззаразяване, разрушаване на ксенобиотици, до скрининг за токсичност на водата *in situ*. В обзора са представени данни, относно приложението на микро- и наномашини при анализа и мониторинга на околната среда; използване на микро/наномотори за ремедиация на околната среда и отстраняване на замърсители с помощта на наномашини и ускоряване на процесите на екологично обеззаразяване. Представени са данни за захранване на микро/наномотори чрез улавяне на енергия от естествена среда.

На вниманието на заинтересованите се предлагат и някои нерешени проблеми. Литературният обзор е конкретен, структуриран е правилно, следва логическата обвързаност на информацията. Данните от справката са послужили за ясното и правилно определяне не само на целта, но и при формулировката на задачите. Поставени са за решаване ясно обосновани 6 бр. експериментални задачи.

Литературата (както в обзора, така и в целия труд) е тясно свързана с темата на дисертационния труд. Литературният списък включва внушителния брой от 46 заглавия на латиница. Последните са актуални за темата и основно от последните години. Това говори за отлична теоретична осведоменост на докторанта и показват желание за терсене на ново, модерно научно предизвикателство.

4. ОЦЕНКА НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ МЕТОДИ И МАТЕРИАЛИ

Разделът *"Материали и методи"* демонстрира внушителен набор от методи, съобразени с конкретните изисквания на експериментите. Те са съвременни и адекватни за реализацията на дисертационния труд. Описани са точно и подробно, като изцяло покриват многостранните области на работата: от класическите до модерните изследвания. За осъществяване на задачите са използвани следните апарати: UV-VIS спектроскопичен анализ, посредством UV-VIS аналитичен спектрофотометър Jasco (модел № V 570). Дзета потенциалът на наночастиците (Zeta-potential) е измерен с помощта на ZetaPALS Zeta Potential Analyzer (Brookhaven Instrument Corporation). Разпределението на наночастиците по размер се определя с помощта на динамично светлоразсейване (Dynamic Light Scattering, DLS, Zetasizer Nano ZS) и трансмисионен електрон микроскоп (TEM). TEM микрографските снимки на наномашините и бактериите са получени посредством JEOL JEM-3100FFC TEM при 300 kV ускорително напрежение. Методите включват: конюгиране на магнитните наночастици с олигонуклеотиди, функционализация на повърхността на наномашината с цистеиново покритие върху златното полукълбо и детекция на E. Coli - изработка на биомиметичния наноробот. Интерес представлява колориметрично откриване и мониторинг на манган в проби, получени от замърсени питейни и подземни води посредством нанозим.

В отделните етапи на работата докторантът съчетава умело използваните подходи. Всички това ми позволява да дам висока оценка на научното ниво и на отличната подготовка на докторанта, който успява правилно да съчетае многообразие от класически със съвременни методи за целите на дисертацията, успешно решавайки поставените експериментални задачи.

5. ОЦЕНКА НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

Основната цел на настоящия дисертационен труд е да се демонстрират потенциалните екологични приложения на наномашините, чрез разработване на наномасщабни устройства, посредством външни енергийни източници и да се използват, като ефективни средства за мониторинг и извличане на замърсители в околната среда. Поставени са за решаване - добре обосновани 6 експериментални задачи.

Раздел „*Резултати и обсъждане*“ е добре структуриран, подкрепен с табличен и графичен материал, с подходяща интерпретация на получени резултати от чужди научни колективи. Авторът последователно представя доказателствен материал по своята научна теза, като по този начин логически финализира експериментална работа. Извършена е голяма по обем и разнообразна експериментална работа в рамките на комплексното изследване. Кандидатът разглежда ДНК линкерите като важна част от наномашините. Установява чрез различни методи, че защитата на ДНК линкерите се осъществява чрез модифициране на линкерите или чрез инхибиране на ДНКазите. Предложеният дизайн, на наноимпелер на Янус, отваря ново поле за разработване на многофункционални наномашини за инхибиране на патогенни микроорганизми. Разработен е метод за откриване на арсен (III) във водна среда, чрез реакция с функционализирани с цитрат сребърни наночастици. Разработен е биометичен наноробот, с цел да се откриват и изолират патогенни бактерии. Разработени са ултра-малки въглеродни наноточки като нанозим за откриване и мониторинг на манган. Като едно важно изследване е и разработването на нов биотехнологичен метод за рециклиране, възстановяване и извличане на метали като биосинтезирани наночастици от електронни отпадъци. Получените резултати представени в „*Резултати и обсъждане*“, логично следват хода на решаването на поставените задачи. Те са обобщени и дискутирани в светлината на публикуваните данни от последните години. Висока оценка заслужават както идеята, така и обемът от изследвания проведен по изпълнението на тези задачи и в целия труд.

Направената дискусия по всеки експеримент, съпоставката на резултатите за отделните щамове и експерименти, и съпоставката с литературните данни, още веднъж подчертава качествата на докторанта във владенето на експерименталната теория. С това той доказва, че е овладял напълно третата степен на обучението си и е завършен експериментатор.

6. ПРИНОСИ И ЗНАЧИМОСТ НА РАЗРАБОТКАТА ЗА НАУКАТА И ПРАКТИКАТА, ЗАБЕЛЕЖКИ И ВЪПРОСИ

Приемам направените приноси.

За първи е предложен метод за запазване на цялостта и функционалността на наномашини базирани на ДНК или РНК олигонуклеотиди в околната среда, чрез

пакетирането им в двуслойна везикула посредством нейонното повърхностно активно вещество Span® 80.

Създадения самоходен Янус наноимпелер е важен с използването си в множество приложения в областта на биосензорната технология, минералната биотехнология и опазването на околната среда.

Направените изследвания потвърждават, че сребърните наночастци могат да се използват като колометрични наносензори за детекция и мониторинг на замърсени води.

Потвърдено е, че патогени микроорганизми могат да бъдат уловени и премахнати чрез създадения биометичен наноробот, задвижван чрез ултразвук.

За първи път са получени нанозими използващи се за детекция и мониторинг на манган в замърсени води.

За особено значими считам, че са представени данни за предложения еколого-целесъобразен биотехнологичен подход за рециклиране на важни метали (мед, злато, кадмий и др.) от вторични отпадъци. Този подход може да намери своето потенциално приложение в различни технологични схеми и инсталации за рециклиране на отпадъци, съдържащи метали. Той се отличава със своята ниска себестойност и минимизиран негативен ефект върху околната среда.

Светлин Антонов Тошев е автор в 6 научни публикации, като е водещ изследовател и 4 участия в научни форуми, което показва творческата и изследователската му активност при изработването и оформянето им:

1. **S. A. Toshev**, A. R. Loukanov, S. Nakabayashi, DNA Linkers: the weakest link in the artificial nanomachines, *Topical Issues of Rational Use of Natural Resources* (2019) 570–575. Taylor & Francis Group, CRC Press, London. ISBN: 978-0-367-85720-2 (SCOPUS);
2. **Svetlin Toshev**, Alexandre Loukanov, Saim Emin, Seiichiro Nakabayashi, Biotechnological recycling and recovery of metals from secondary raw materials through biogenic synthesis of nanoparticles. *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal* 2 (2021) 68–73. ISSN: 2738-7151, DOI: 10.5281/zenodo.5594998 (Peer Review);
3. **Svetlin Toshev**, Alexandre Loukanov, Detection and monitoring of manganese in drinking and groundwater through photo-oxidation sensory reaction with ultra-small carbon nanodots, *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal*, Vol. 1(1) (2020) 90–93. ISSN: 2738-7100, DOI: 10.5281/zenodo.4270156 (Peer Review);
4. **Svetlin Toshev**, Alexandre Loukanov, Seiichiro Nakabayashi, Colorimetric sensor from citrate capped silver nanoparticles for trace detection of arsenic (III) in groundwater, *Journal of Mining and Geological Sciences*, Vol 62, Part II (2019) 170–173. ISSN: 2682-9525;

5. **Svetlin Toshev**, Alexandre Loukanov, Seiichiro Nakabayashi, Design of propelling Janus nanoimpeller as a nanomachine for targeting and destruction of pathogenic microorganisms, *Journal of Mining and Geological Sciences*, Vol **62**, Part II (2019) 174–178. ISSN: 2682-9525;
6. **Svetlin Toshev**, Alexandre Loukanov, Ultrasound-propelled biomimetic nanorobot for targeting and isolation of pathogenic bacteria from diverse environmental media, *Journal of Mining and Geological Sciences*, Vol **63** (2020) 105–107.

Искам да отбележа, че докторанта е и цитиран в една от публикациите. Такова начало на изследователската му работа е похвално!

Към дисертанта имам следните въпроси:

1. *Вашата разработка ще улесни ли разбирането, че предложения метод за функциониране на наномашини базирани на ДНК или РНК олигонуклеотиди, чрез пакетирането им в двуслойна везикула с повърхностно активно вещество Span® 80 е подходящ по сравнение с други?*
2. *Какви патогени микроорганизми могат да бъдат уловени и премахнати чрез създадения биометичен наноробот, задвижван чрез ултразвук?*
3. *В биообработката - включваща утилизирането на различни микробни техники като биоизлугване, биоредукция, биосорбция и др. - участват широк и разнообразен спектър от хемолитотрофни, хетеротрофни и термофилни микроорганизми. В каква последователност участват микроорганизмите по отношение енергетичния им метаболизъм?*
4. *Какви NADH зависими ензими са необходими за извънклетъчните процеси при производство на метални наночастици?*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Темата е актуална, докторантът е усвоил съвременни методи, експериментите са поставени методично правилно, получените резултати са достоверни и са солидна база за следващи научни и приложни разработки. Открояват се изключително оригинални научни и приложни приноси. Въз основа на гореизложеното уверено мога да заявя, че рецензираният дисертационен труд представлява оригинална научна разработка, с теоретично и приложно

значение. Предложената дисертация е доказателство, че Светлин Антонов Тошев е развил компетентности необходими за присъждане на образователната степен доктор включващи теоретична подготовка, методологични познания, самостоятелност и опит за планиране на експерименти и способност за анализ на резултатите.

Дисертационният труд съдържа научни, научно-приложни и приложни резултати, които представляват оригинален принос в науката и отговарят на всички изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за прилагане на ЗРАСРБ и съответно на Правилника на Минно-геоложки университет “Св. Иван Рилски” и давам своята висока оценка за неговата защита.

Препоръчвам на членовете на научното жури да присъдят на дисертанта **Светлин Антонов Тошев** образователната и научна степен „Доктор” по Професионално направление 4.4 *Науки за земята*, Научна специалност „Системи и устройства за опазване на околната среда”.

София, 22.08.2022 г.

проф. дбн Искра Иванова

Подпис: