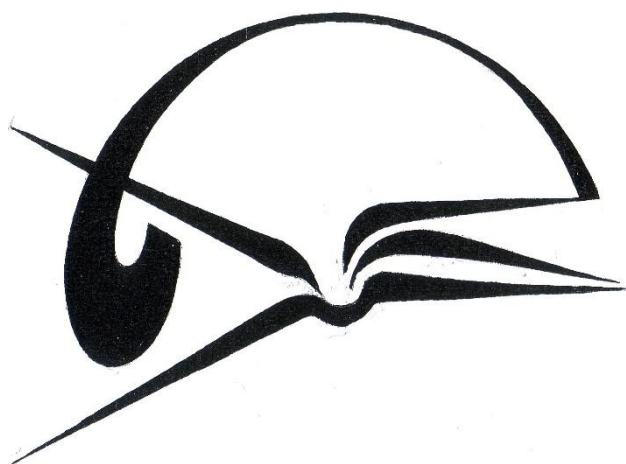


**ИНДУСТРИАЛНИ
ТЕХНОЛОГИИ**

**INDUSTRIAL
TECHNOLOGIES**



**Бургаски държавен университет
“Проф. д-р Асен Златаров”
Том 12 (1) 2025**

**Burgas State University
“Prof. Dr. Assen Zlatarov”
Vol. 12 (1) 2025**

Главен редактор:

Проф. д-р Иван Димитров

Editor-in-chief:

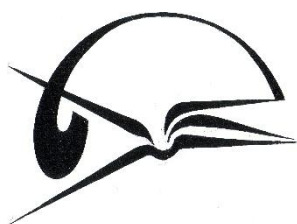
Prof. Dr. Ivan Dimitrov

**Научен борд, гост-редактори,
рецензенти:**

Проф. д-р Матиас Вернер (Германия)
Проф. д-р Дичо Стратиев (България)
Проф. д-р Валентин Ненов (България)
Проф. д-р Станислав Симеонов (България)
Проф. д-р Красимир Василев (България)
Проф. д-р Сотир Сотиров (България)
Проф. д-р Севдалина Турманова (България)
Проф. д-р Евдокия Сотирова (България)
Проф. д-р Ирена Марковска (България)
Проф. д-р Добромир Йорданов (България)
Доц. д-р Цветко Прокопов (България)
Доц. д-р Георги Добрев (България)
Доц. д-р Светлана Желева (България)
Доц. д-р Пламен Райков (България)
Доц. д-р Роман Захариев (България)
Доц. д-р Александър Димитров (България)

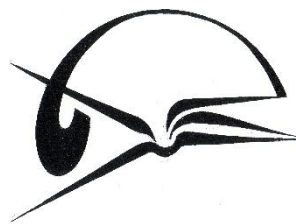
**Scientific Board, Guest Editors and
Reviewers:**

Prof. Dr. Matias Werner (Germany)
Prof. Dr.hab. Dich Stratiev (Bulgaria)
Prof. Dr. Valentin Nenov (Bulgaria)
Prof. Dr. Stanislav Simeonov (Bulgaria)
Prof. Dr. Krasimir Vasilev (Bulgaria)
Prof. Dr. Sotir Sotirov (Bulgaria)
Prof. Dr. Sevdalina Turmanova (Bulgaria)
Prof. Dr. Evdokia Sotirova (Bulgaria)
Prof. Dr. Irena Markovska (Bulgaria)
Prof. Dr. Dobromir Yordanov (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr Tsvetko Prokopov (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr Georgi Dobrev (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr Svetlana Zheleva (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr. Plamen Raikov (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr. Roman Zahariev (Bulgaria)
Assoc. Prof. Dr. Alexander Dimitrov (Bulgaria)



© **Индустриални технологии**
ISSN 1314-9911

Бургаски държавен университет
„Проф. д-р Асен Златаров”
ул. „Проф. Якимов”, № 1
Бургас, 8010, България



© **Industrial Technologies**
ISSN 1314-9911

Burgas State University
Prof. Dr. Assen Zlatarov
1 “Prof. Yakimov” Str.
Burgas, 8010, Bulgaria

TABLE OF CONTENTS

GENERALIZED NET MODEL OF NAIVE BAYES ALGORITHM Stanislav Popov	7
PREDICTING SOLAR RADIATION THROUGH MACHINE LEARNING Stanislav Popov	11
ELECTROPHILIC CYCLIZATION AND CYCLOISOMERIZATION OF PHOSPHORYLATED β-HYDROXYALLENECARBOXYLATES Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Husein Halil, Serkan Mumun, Yordan Yordanov, Yordanka Ivanova, Ivaylo Iliev, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov	14
DESIGN AND DEVELOPMENT OF AN ARDUINO-BASED MICROCOMPUTER PROTOTYPE Atanas Kuzmanov, Ivaylo Belovski	20
CONTAINER TRANSPORT AFTER THE COVID CRISIS – TRENDS AND INNOVATIONS Petar Vankov	26
ENGINEERING COMPETENCES – SOCIAL SIGNIFICANCE AND ACADEMIC ASPECTS FOR MARITIME SUBJECTS Petar Vankov	30
BIOLOGICAL PREPARATION BASED ON <i>BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS</i> M FOR PLANT PROTECTION Yordanka Gaytanska, Rositsa Denkova-Kostova	34
SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ZINK, CADMIUM, LEAD AND COPPER IN WINE BY AN-ODIC STRIPPING VOLTAMMETRY Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova, Chand Pasha	41
ORIGIN AND DEVELOPMENT OF THE CONCEPT OF MOLECULE Krasimira Stancheva	47
NANOTECHNOLOGIES IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF WRITTEN HERITAGE Iskra Tsvetanska, Ivanka Yankova	52
BIOTECHNOLOGICAL APPROACH IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF WRITTEN CULTURAL VALUES: SUSTAINABLE AND ECOLOGICAL SOLUTIONS Iskra Tsvetanska	55
ANALYSIS OF FUNCTIONAL EFFICIENCY IN INTERNET INFORMATION RETRIEVAL – ARTIFICIAL INTELLIGENCE VS. TRADITIONAL SEARCH SYSTEMS Zhivko Peychev	60
BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL OF THE ASCOMYCETE FUNGUS <i>EPICOCCUM NIGRUM</i> Radka Baldzhieva, Petya Stefanova, Mariya Brazkova	65
METHODOLOGY FOR INVESTIGATING THE INFLUENCE OF FREQUENCY AND RASTER STEP IN LASER MARKING OF STEEL Tsanka Zlateva-Petkova	74
REDUCTION OF TECHNOLOGICAL TIME FOR EXPERIMENTAL RESEARCH FOR LASER MARKING OF STAINLESS STEEL X6Cr13 Tsanka Zlateva-Petkova	79
CULTIVATION OF LACTIC ACID BACTERIA STRAINS OF HUMAN ORIGIN AND DETERMINATION OF THE KINETICS OF THE FERMENTATION PROCESS Iliyan Dobrev	86
IMPACT OF NITROGEN DIOXIDE AIR POLLUTION ON MORBIDITY IN BURGAS MUNICIPALITY Nikola Todorov	94

USING GENERATIVE ARTIFICIAL INTELLIGENCE Tereza Stefanova, Rosen Pasarelski	101
REVIEW OF PUBLISHED RESEARCH ON THE APPLICATION OF INTERCRITERIA ANALYSIS IN THE FIELD OF PETROLEUM CHEMISTRY AND TECHNOLOGY Georgi Palichev, Georgi Georgiev, Dobromir Yordanov	108
ABOUT OIL REFINING, SCIENCE, AND MARGIN IMPROVEMENT Georgi Georgiev, Dobromir Yordanov	128
<i>LACTICASEIBACILLUS PARACASEI</i> 7 ISOLATED FROM SPONTANEOUSLY FERMENTED PASTEURIZED MILK WITH PROBIOTIC POTENTIAL Iliyan Dobrev, Bogdan Goranov	134
COMPARISON AND EVALUATION OF POLAR SOLVENTS Natalia Angelova, Alexander Dimitrov, Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva	143
INFLUENCE OF SURFACE TENSION ON FUEL CONSUMPTION IN MODERN CARS Natalya Angelova, Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva	147
INVESTIGATION OF MOLECULAR PROPERTIES OF PYRROLE AND ITS DERIVATIVES from PETROLEUM and petroleum products Yana Koleva, Elisaveta Todorova – Koynova, Yordanka Tasheva	152
STUDY OF THE TOXICOLOGICAL PROFILE OF PYRROLE AND ITS DERIVATIVES FROM PETROLEUM Yana Koleva, Elisaveta Todorova – Koynova, Yordanka Tasheva	157
VIBRATIONS OF SYSTEMS WITH ENDING NUMBER DEGREES OF FREEDOMS Liliya Petrova	162
CONSTRAINED VIBRATIONS FRAIME SYSTEMS WITH ENDING NUMBER DEGREES OF FREEDOMS Liliya Petrova	167

СЪДЪРЖАНИЕ

ОБОБЩЕНОМРЕЖОВ МОДЕЛ НА NAÏVE BAYES АЛГОРИТЪМ Станислав Попов	7
ПРОГНОЗИРАНЕ НА СЛЪНЧЕВАТА РАДИАЦИЯ ЧРЕЗ МАШИННО ОБУЧЕНИЕ Станислав Константинов Попов	11
ЕЛЕКТОРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ И ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ β-ХИДРОКСИАЛЕНКАРБОКСИЛАТИ Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Хюсеин Халим, Серкан Мюмюн, Йордан Йорданов, Йорданка Иванова, Ивайло Илиев, Ивайло Иванов, Валерий Христов	14
ПРОЕКТИРАНЕ И РАЗРАБОТКА НА АРДУИНО БАЗИРАН ПРОТОТИП НА МИКРОКОМПЮТЪР Атанас Кузманов, Ивайло Беловски	20
КОНТЕЙНЕРНИЯТ ТРАНСПОРТ СЛЕД КОВИД-КРИЗАТА – ТЕНДЕНЦИИ И ИНОВАЦИИ Петър Ванков	26
ИНЖЕНЕРНИТЕ КОМПЕТЕНТНОСТИ – СОЦИАЛНА ЗНАЧИМОСТ И АКАДЕМИЧНИ АСПЕКТИ ЗА МОРСКИТЕ ДИСЦИПЛИНИ Петър Ванков	30
БИОЛОГИЧЕН ПРЕПАРАТ НА ОСНОВАТА НА <i>BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS</i> М ЗА РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА Йорданка Гайтанска, Росица Денкова-Костова	34
ЕДНОВРЕМЕННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЦИНК, КАДМИЙ, ОЛОВО И МЕД ВЪВ ВИНО ПОСРЕДСТВОМ АНОДНА ИНВЕРСИОННА ВОЛТАМПЕРОМЕТРИЯ Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Чанд Паша	41
ВЪЗНИКВАНЕ И РАЗВИТИЕ НА ПОНЯТИЕТО МОЛЕКУЛА Красимира Станчева	47
НАНОТЕХНОЛОГИИТЕ В КОНСЕРВАЦИЯТА И РЕСТАВРАЦИЯТА НА ПИСМЕНО НАСЛЕДСТВО Искра Цветанска, Иванка Янкова	52
БИОТЕХНОЛОГИЧЕН ПОДХОД В КОНСЕРВАЦИЯТА И РЕСТАВРАЦИЯТА НА ПИСМЕНИ КУЛТУРНИ ЦЕННОСТИ: УСТОЙЧИВИ И ЕКОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ Искра Цветанска	55
АНАЛИЗ НА ФУНКЦИОНАЛНАТА ЕФЕКТИВНОСТ ПРИ ТЪРСЕНЕ НА ИНФОРМАЦИЯ В ИНТЕРНЕТ – ИЗКУСТВЕН ИНТЕЛЕКТ СРЕЩУ ТРАДИЦИОННИ ТЪРСЕЩИ СИСТЕМИ Живко Пейчев	60
БИОТЕХНОЛОГИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ НА АСКОМИЦЕТНАТА ГЪБА <i>EPICOCCUM NIGRUM</i> Радка Балджиева, Петя Стефанова, Мария Бръзкова	65
МЕТОДИКА ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ЧЕСТОТАТА И РАСТЕРНАТА СТЬПКА ПРИ ЛАЗЕРНО МАРКИРАНЕ НА СТОМАНИ Цанка Златева-Петкова	74
СЪКРАЩАВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНОТО ВРЕМЕ ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ЛАЗЕРНО МАРКИРАНЕ НА НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА X6Cr13 Цанка Златева-Петкова	79
КУЛТИВИРАНЕ НА ЩАМОВЕ МЛЕЧНОКИСЕЛИ БАКТЕРИИ ОТ ЧОВЕШКИ ПРОИЗХОД И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КИНЕТИКАТА НА ФЕРМЕНТАЦИОННИЯ ПРОЦЕС Илиян Добрев	86
ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА АТМОСФЕРНИЯ ВЪЗДУХ С АЗОТЕН ДИОКСИД ВЪРХУ ЗДРАВЕТО НА ХОРАТА В ОБЩИНА БУРГАС Никола Тодоров	94

ИЗПОЛЗВАНЕ НА ГЕНЕРАТИВЕН ИЗКУСТВЕН ИНТЕЛЕКТ	101
Тереза Стефанова, Росен Пасарелски	
ОБЗОР НА ПУБЛИКУВАНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ПРИЛАГАНЕ НА ИНТЕРКРИТЕРИАЛНИЯ АНАЛИЗ В ОБЛАСТТА НА ХИМИЯТА И ТЕХНОЛОГИЯТА НА НЕФТА	108
Георги Паличев, Георги Георгиев, Добромир Йорданов	
ОТНОСНО РАФИНИРАНЕТО НА ПЕТРОЛ, НАУКАТА И ПОДОБРЯВАНЕТО НА РЕНТАБИЛНОСТТА НА НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО	128
Георги Георгиев, Добромир Йорданов	
ЩАМ <i>LACTICASEIBACILLUS PARACASEI</i> 7, ИЗОЛИРАН ОТ СПОНТАННО ФЕРМЕНТИРАЛО ПАСТЬОРИЗИРАНО МЛЯКО, С ПРОБИОТИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ	134
Илиян Добрев, Богдан Горанов	
СРАВНЯВАНЕ И ОЦЕНКА НА ПОЛЯРНИ РАЗТВОРИТЕЛИ	143
Наталья Ангелова, Александър Димитров, Красимира Маринова, Йордан Денев, Йорданка Ташева	
ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ ВЪРХУ РАЗХОДА НА ГОРИВО В СЪВРЕМЕННИТЕ АВТОМОБИЛИ	147
Наталья Ангелова, Красимира Маринова, Йордан Денев, Йорданка Ташева	
ИЗСЛЕДВАНЕ НА МОЛЕКУЛЯРНИТЕ СВОЙСТВА НА ПИРОЛА И НЕГОВИТЕ ПРОИЗВОДНИ ОТ НЕФТА И НЕФТОПРОДУКТИТЕ	152
Яна Колева, Елисавета Тодорова - Койнова, Йорданка Ташева	
ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТОКСИКОЛОГИЧНИЯ ПРОФИЛ НА ПИРОЛА И НЕГОВИТЕ ПРОИЗВОДНИ ОТ НЕФТА	157
Яна Колева, Елисавета Тодорова - Койнова, Йорданка Ташева	
ТРЕПТЕНИЯ НА СИСТЕМИ С КРАЕН БРОЙ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА	162
Лилия Петрова	
ПРИНУДЕНИ НЕЗАТИХВАЩИ ТРЕПТЕНИЯ НА СИСТЕМИ С КРАЕН БРОЙ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА	167
Лилия Петрова	



ОБОБЩЕНОМРЕЖОВ МОДЕЛ НА NAÏVE BAYES АЛГОРИТЪМ

Станислав Попов

GENERALIZED NET MODEL OF NAIVE BAYES ALGORITHM

Stanislav Popov

ABSTRACT: The Naive Bayes (NB) algorithm, rooted in Bayes' theorem, is a fundamental tool for classification tasks in machine learning, particularly effective for high-dimensional datasets like those encountered in text classification. Common applications include sentiment analysis, news categorization, and spam detection. The algorithm's process is presented in the current research with the usage of Generalized nets. The constructed Generalized net can be used for describing and monitoring the parallel processes in the NB algorithm.

Key words: Generalized nets, machine learning, Naïve Bayes algorithm

Introduction

Classification models are developed through a two-step process. In the initial training phase, the model learns to recognize patterns and relationships within a designated dataset. Following training, the evaluation phase rigorously assesses the model's ability to accurately classify new, unseen data [1]. This assessment typically involves evaluating metrics such as accuracy, error rate, precision, and recall (Fig. 1).

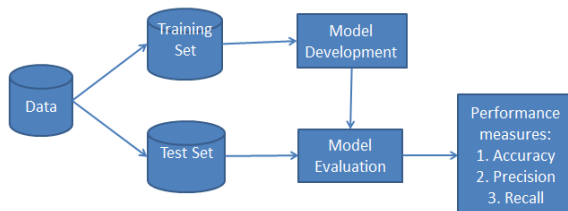


Fig. 1. Classification algorithm workflow

The Naive Bayes algorithm is recognized for its simplicity and efficiency, facilitating faster model training and prediction. While constructing any machine learning model, incorporating principles derived from Bayes' theorem can enhance model performance. The workflow of the algorithm can be successfully described using the Generalized Nets concept.

How Naive Bayes classifier works

The Naive Bayes classifier operates under the "class conditional independence" assumption,

meaning it treats features as independent of one another within a specific class [2]. This simplification, while potentially inaccurate in real-world scenarios, significantly reduces computational complexity. For example, in loan applications, the classifier may treat income, credit history, and other factors as independent contributors to loan eligibility, even if they are interrelated.

Bayes' theorem (1) excels at handling situations where the probability of an event evolves sequentially as new information becomes available. It formalizes the process of updating an initial belief (prior probability) into a refined belief (posterior probability) by incorporating the impact of newly acquired evidence.

$$P(h|D) = \frac{P(D|h)P(h)}{P(D)} \quad (1)$$

where:

- $P(h)$: the probability of hypothesis h being true (regardless of the data). This is known as the prior probability of h .
- $P(D)$: the probability of the data (regardless of the hypothesis). This is known as the prior probability.
- $P(h|D)$: the probability of hypothesis h given the data D . This is known as posterior probability.
- $P(D|h)$: the probability of data d given that the hypothesis h was true. This is known as posterior probability.

The Naive Bayes classifier operates in a four-step process [3]:

1. It initially calculates the prior probability of each class occurring independently.
2. Then, it determines the likelihood of each observed attribute belonging to each class.
3. Next, Bayes' Theorem is applied to calculate the posterior probability, which represents the probability of a class given the observed attributes.
4. Finally, the classifier assigns the input to the class with the highest posterior probability.

To simplify the calculation of prior and posterior probabilities, the Naive Bayes classifier utilizes two key tables: a frequency table and two likelihood tables. The frequency table records the occurrence of different class labels across all features [4]. These tables streamline the calculation of prior and posterior probabilities, essential components of the Naive Bayes algorithm.

Generalized net model of the Naïve Bayes algorithm

The concept of Generalized nets (GNs) is introduced in [5-7]. Examples of constructed Generalized nets for data mining processes are presented in [8-10]. In the current research, the GN of the Naive Bayes algorithm contains 8 transitions and 23 places (Fig. 2).

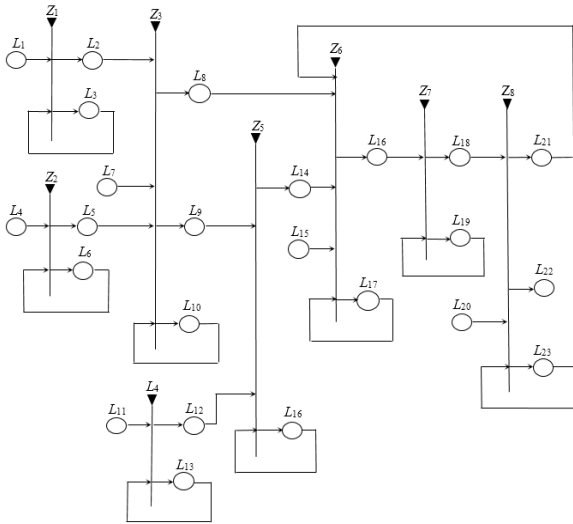


Fig. 2. GN model of Naive Bayes algorithm

The Generalized net consists of the following set of transitions:

$$A = \{Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7, Z_8\},$$

where:

- Z_1 - “import basic libraries needed for performing the algorithm”;

- Z_2 - “import dataset”;
- Z_3 - “data preprocessing”;
- Z_4 - “train the model”;
- Z_5 - “calculate the prior probability”;
- Z_6 - “find likelihood probability”;
- Z_7 - “calculate the posterior probability”;
- Z_8 - “assign the input to the class with the highest posterior probability”;

α -token enters the GN via place L_1 . The token has initial characteristic “available libraries”. The token entering L_3 does not obtain any new characteristic. After the activation of transition Z_1 , the α -token moves to place L_2 and obtains the following characteristic “chosen libraries”.

Transition Z_1 has the following form:

$$Z_1 = \langle \{L_1, L_3\}, \{L_2, L_3\}, R_1, \vee(L_1, L_3) \rangle,$$

where:

$$R_1 = \begin{array}{c|cc} & L_2 & L_3 \\ \hline L_1 & false & true \\ L_3 & W_{3,2} & true \end{array}$$

and

$W_{3,2}$ = “the suitable libraries are chosen”.

β -token enters the GN via place L_4 with initial characteristic “dataset for classification”. The token entering L_6 does not obtain any new characteristic. After the activation of transition Z_2 , the β -token moves to place L_5 and obtains the following characteristic “chosen dataset for classification”.

Transition Z_2 has the following form:

$$Z_2 = \langle \{L_4, L_6\}, \{L_5, L_6\}, R_2, \vee(L_4, L_6) \rangle,$$

where:

$$R_2 = \begin{array}{c|cc} & L_5 & L_6 \\ \hline L_4 & false & true \\ L_6 & W_{6,5} & true \end{array}$$

and

$W_{6,5}$ = “the dataset for classification is chosen”.

γ -token enters the GN via place L_7 with initial characteristic “features to split”. The tokens entering L_{10} do not obtain any new characteristic. After the activation of transition Z_3 , the tokens from places L_2 , L_5 and L_7 merge into two tokens (α_1 and β_1) in places L_8 and L_9 with characteristics respectively “chosen features for training dataset” and “chosen features for testing dataset”.

Transition Z_3 has the following form:

$$Z_3 = \langle \{L_2, L_5, L_7, L_{10}\}, \{L_8, L_9, L_{10}\}, R_3, \vee(\wedge(L_2, L_5, L_7), L_{10}) \rangle,$$

where:

$R_3 =$	L_8	L_9	L_{10}
L_2	false	false	true
L_5	false	false	true
L_7	false	false	true
L_{10}	$W_{10,8}$	$W_{10,9}$	true

and

$W_{10,8}$ = “the training dataset is formed”;

$W_{10,9}$ = “the testing dataset is formed” .

δ -token enters the GN via place L_{11} with initial characteristic “*standard scaler*”. The token entering place L_{13} does not obtain any new characteristic. After the activation of transition Z_4 , the δ -token moves to place L_{12} with the following characteristic “*scaled features*”.

Transition Z_4 has the following form:

$Z_4 = \langle \{L_{11}, L_{13}\}, \{L_{12}, L_{13}\}, R_4, \vee(L_{11}, L_{13}) \rangle$,

where:

$R_4 =$	L_{12}	L_{13}
L_{11}	false	true
L_{13}	$W_{13,12}$	true

and

$W_{13,12}$ = “training operation is performed”.

After the activation of transition Z_5 , the tokens in places L_9 and L_{12} merge into one α_2 -token in place L_{15} with characteristic “*successfully trained model*”. The tokens entering L_{16} do not obtain any new characteristic.

Transition Z_5 has the following form:

$Z_5 = \langle \{L_9, L_{12}, L_{16}\}, \{L_{15}, L_{16}\}, R_5, \vee(\wedge(L_9, L_{12}), L_{16}) \rangle$,

where:

$R_5 =$	L_{14}	L_{16}
L_9	false	true
L_{12}	false	true
L_{16}	$W_{16,15}$	true

and

$W_{16,15}$ = “the prior probability is calculated”.

ε -token enters the GN via position L_{15} with initial characteristic “*attributes for each class*”. At the first activation of the transition, the tokens form places L_8 , L_{14} and L_{15} merge into a new γ_1 -token in place L_{16} with characteristic “*initial estimation of likelihood for each class*”. At the second activation of the transition, the tokens form places L_8 , L_{14} and L_{15} merge into a new γ_2 -token with characteristic “*next estimation of likelihood for each class*”. The tokens entering L_{17} do not obtain any new characteristic.

Transition Z_6 has the following form:

$Z_6 = \langle \{L_8, L_{14}, L_{15}, L_{17}, L_{21}\}, \{L_{16}, L_{17}\}, R_6, \vee(\wedge(L_8, L_{14}, L_{15}), L_{17}, L_{21}) \rangle$,

where:

$R_6 =$	L_{16}	L_{17}
L_8	false	true
L_{14}	false	true
L_{15}	false	true
L_{17}	$W_{17,16}$	true
L_{21}	false	true

and

$W_{17,16}$ = “the first estimation of likelihood with each attribute is made”.

After the activation of transition Z_7 , the γ_1 -token from place L_{16} moves to place L_{18} and obtains the following characteristic “*values for Bayes formula*”. The token entering L_{19} does not obtain any new characteristic.

Transition Z_7 has the following form:

$Z_7 = \langle \{L_{16}, L_{19}\}, \{L_{18}, L_{19}\}, R_7, \vee(L_{16}, L_{19}) \rangle$,

where:

$R_7 =$	L_{18}	L_{19}
L_{16}	false	true
L_{19}	$W_{19,18}$	true

and

$W_{19,18}$ = “the posterior probability is calculated”.

σ -token enters the GN via place L_{20} with initial characteristic “*criterion for assigning the highest posterior probability*”. After the activation of transition Z_8 , the tokens from places L_{18} and L_{20} move to place L_{21} or L_{22} depending on whether the criterion is met with characteristics respectively for L_{21} “*actual feature probability for each class*” and “*predicted posterior probability for each class*” for L_{22} .

The P (Features) term is ignored in Bayes’ theorem because only the relative probabilities of the classes are important. The tokens entering L_{23} do not obtain any new characteristic.

Transition Z_8 has the following form:

$Z_8 = \langle \{L_{18}, L_{20}, L_{23}\}, \{L_{21}, L_{22}, L_{23}\}, R_8, \vee(\wedge(L_{18}, L_{20}), L_{23}) \rangle$,

where:

$R_8 =$	L_{21}	L_{22}	L_{23}
L_{18}	false	false	true
L_{20}	false	false	true
L_{23}	$W_{23,21}$	$W_{23,22}$	true

and

$W_{23,21}$ = “another iteration is done in order to meet the criterion for the highest posterior probability”;

$W_{23,22}$ = “assigned input to the highest posterior probability”.

Conclusion

The Naive Bayes classifier is a probabilistic learning algorithm founded on Bayes' theorem. It operates under the assumption of feature independence, a simplification that, while potentially inaccurate in real-world scenarios, enables efficient computation and effective classification. The GN model presented in the current research shows how the BN algorithm works by splitting its four main steps into smaller ones and describing them in detail.

Acknowledgement

The author is thankful for the support provided by Project at Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov” under Ref. № NIH-499/2024 “Application of intelligent methods for modelling and analysis of real processes”.

References

1. Frank, E., M. Hall, B. Pfahringer. 2002. Locally weighted naive bayes. In: *Proceedings of the Nineteenth conference on Uncertainty in Artificial Intelligence*, Morgan Kaufmann Publishers Inc., pp. 249–256.
2. Friedman, N., M. Goldszmidt. 1996. Building classifiers using bayesian networks. In: *Proceedings of the national conference on artificial intelligence*, pp. 1277–1284.
3. He, P., et.al. 2015. An empirical study on software defect prediction with a simplified metric set. *Information and Software Technology*, vol 59, pp. 170–190.
4. Nafea, I.T. 2018. Machine learning in educational technology. *Machine Learning: Advanced Techniques and Emerging Applications*, p. 175.
5. Atanassov, K. 2016. Generalized Nets as a Tool for the Modelling of Data Mining Processes. In: *Innovative Issues in Intelligent Systems*, Vol. 623, pp. 161-215.
6. Atanassov, K., E. Sotirova. 2017. *Generalized Nets*, Prof. Marin Drinov Academic Publishing House.
7. Atanassov, K. 2007. *On Generalized Nets Theory*, Prof. M. Drinov Academic Publishing House, Sofia.
8. Bureva, V., E. Sotirova, S. Popov, D. Mavrov, V. Traneva. 2017. Generalized Net of Cluster Analysis Process Using STING: A Statistical Information Grid Approach to Spatial Data Mining, London, *Proceedings. Lecture Notes in Computer Science* 10333, Springer, pp. 347-353.
9. Stratiev, D., A. Dimitriev, D. Stratiev, K. Atanassov. 2023. Generalized Net Model of Heavy Oil Products' Manufacturing in Petroleum Refinery, *Mathematics*, 11 (23), art. no. 4753, pp. 244-251, DOI: 10.3390/math11234753.
10. Bureva, V., P. Petrov, S. Popov. 2022. Generalized Net Model of Balanced Iterative Reducing and Clustering Using Hierarchies (Birch) with Intuitionistic Fuzzy Evaluations, *Lecture Notes in Networks and Systems*, 504 LNNS, pp. 673 – 680, DOI: 10.1007/978-3-031-09173-5_78.

Stanislav Popov
Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”
Department of Computer Systems and Technologies
Prof. Yakimov Blvd. 1, Burgas 8010

e-mail: stani_popov@yahoo.com



ПРОГНОЗИРАНЕ НА СЛЪНЧЕВАТА РАДИАЦИЯ ЧРЕЗ МАШИННО ОБУЧЕНИЕ

Станислав Константинов Попов

PREDICTING SOLAR RADIATION THROUGH MACHINE LEARNING

Stanislav Popov

ABSTRACT: Solar radiation, comprising the entire spectrum of electromagnetic energy emitted by the sun, serves as the primary input for solar energy technologies. The technical feasibility and economic viability of these technologies are inherently linked to the local solar resource characteristics, such as irradiance levels and solar insolation patterns. The amount of solar radiation depends on different factors such as temperature, humidity, atmospheric pressure, wind speed, wind direction. In the current research, all these parameters are taken into account in order to build a predictive model of the amount of solar radiation using machine learning.

Key words: Linear model prediction, Correlation, Solar Radiation

Introduction

Machine learning (ML) is a subfield of artificial intelligence (AI) that empowers computers to learn from data without being explicitly programmed [1]. Instead of relying on predefined rules, ML algorithms analyze data, identify patterns, and make predictions or decisions based on those patterns [2].

The key characteristics of ML are:

- Learning from Data: ML algorithms learn from data, extracting valuable insights and patterns.
- Adaptability: ML models can adapt to new data and improve their performance over time.
- Automation: ML automates many tasks that previously required human intervention.

The two most common types of machine learning are Supervised learning (regression, classification) and Unsupervised learning (clustering) [3] (Fig. 1).

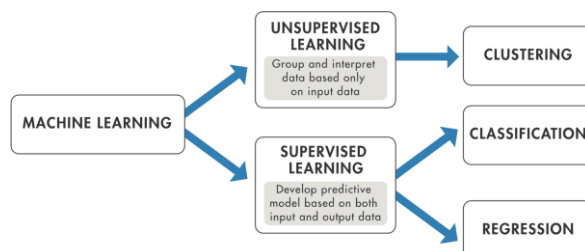


Fig. 1. Machine learning techniques

In the paper, correlation analysis will be used to find relationship between the different variables

as well as Ordinary Least Squares - OLS (part of the supervised learning) method to build the predictive model.

Methods

Correlation describes the statistical relationship between two variables. It measures the extent to which the values of two variables change together [4]. Correlation measures the strength of the relationship. A strong correlation indicates a close relationship between the variables, while a weak correlation suggests a less pronounced relationship. Correlation can be positive (when one variable increases, the other variable tends to increase as well) or negative (when one variable increases, the other variable tends to decrease). If there is no relationship between the variables, the correlation is zero. The most common measure for linear correlation is Pearson correlation coefficient which ranges from -1 to 1 [5].

OLS aims to find the best-fitting linear relationship between a dependent variable (Y) and one or more independent variables (X) [6]. This relationship is typically expressed as:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_p X_p + \varepsilon \quad (1)$$

where:

- Y is the dependent variable;
- $X_1, X_2, \dots, X_p$ are the independent variables;
- β_0 is the intercept¹ (the value of Y when all X variables are zero);

- $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_p$ are the coefficients (slopes) for each independent variable;
- ε is the error term (the difference between the actual value of Y and the predicted value).

OLS seeks to find the values of the coefficients ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots$) that minimize the sum of the squared differences between the actual observed values of Y and the values predicted by the model [7]. To find the optimal values of the coefficients, OLS uses mathematical optimization techniques. Typically, it involves calculating the partial derivatives of the sum of squared residuals with respect to each coefficient and setting them to zero [8, 9].

The data used for the machine learning analysis includes values for temperature ($^{\circ}\text{C}$), humidity (%), atmospheric pressure (inHg), wind speed (km/h), wind direction (degrees) and solar radiation (kWh/m^2) grouped in a table (Table 1).

Table 1. Data for performing machine learning analysis

Radiation	Temperature	Pressure	Humidity	WindDirection	WindSpeed
653.45	15.00	30.19	43	213.1	65.18
513.86	14.44	30.19	43	211.64	63.36
168.81	11.67	30.19	46	229.57	61.56
567.17	14.44	30.19	40	207.35	61.56
1.24	8.33	30.23	27	196.82	59.74
628.4	14.44	30.19	41	219.28	59.74
1.19	8.89	30.25	27	191.05	57.94
1.22	8.33	30.24	26	208.61	57.94
1.22	8.33	30.23	27	200.98	57.94
120.14	11.67	30.2	42	203.47	56.12
248.34	12.78	30.19	43	200.28	56.12
612.71	14.44	30.19	43	198.06	56.12
1.24	8.89	30.24	27	201.98	54.32
1.2	8.33	30.24	26	200.62	54.32
1.2	8.33	30.23	26	213.48	54.32
194.57	12.22	30.2	43	198.1	54.32
1.23	8.33	30.24	26	202.79	52.50
1.25	8.33	30.23	25	197.69	52.50
388.88	13.33	30.19	44	220.21	52.50
425.15	13.33	30.19	44	217.16	52.50
533.64	14.44	30.19	40	200.25	52.50
582.8	14.44	30.19	42	195.32	52.50
769.4	15.00	30.21	44	228.76	52.50
1.26	8.33	30.28	90	171.71	50.69
1.23	8.33	30.25	25	196.65	50.69
1.23	8.33	30.24	25	205.49	50.69
1.21	8.89	30.22	26	202.6	50.69
14.37	10.56	30.21	32	208.29	50.69
77.04	11.11	30.2	42	197.2	50.69
143.77	11.67	30.2	44	210.31	50.69
709.55	15.00	30.2	43	206.22	50.69

The table consists of more than 500 rows and the data is taken from the NASA EarthData hub [10].

Analysis and results

First, a correlation analysis is performed to find any relationship between the variables in the dataset. The results are presented in Fig. 1.

	Radiation	Temperature	Pressure	Humidity	WindDirection	WindSpeed
Radiation	1					
Temperature	0.7349548	1				
Pressure	0.1190157	0.3111735	1			
Humidity	-0.2261706	-0.2850550	-0.2239733	1		
WindDirection	-0.2303235	-0.2594212	-0.2290100	-0.0018333	1	
WindSpeed	0.0736269	-0.0314581	-0.0836393	-0.2116237	0.0730924	1

Fig. 1. Result from correlation analysis

Fig. 2 show that the best positively correlated pairs are Radiation–Temperature (0.73) and Pressure–Temperature (0.31). The least correlated pair is Humidity–Temperature (-0.29).

Next, in order to build the predictive model for the amount of solar radiation, Python programming language is used, along with its statistical libraries (*sklearn*, *scipy*, *numpy*). For visualizing the results *seaborn* and *matplotlib* libraries are also added in the project.

The data is imported, and a histogram chart is created to show the distribution of the numeric values of the variables as a series bars (Fig. 3).

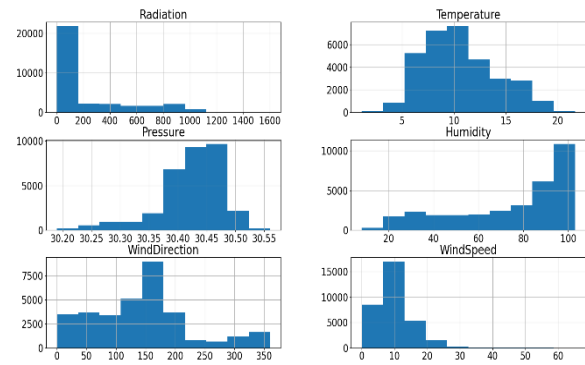


Fig. 2. Histogram of the analyzed data

The pairplot chart (Fig. 3) illustrates linear regression between solar radiation amount and the rest of the factors.

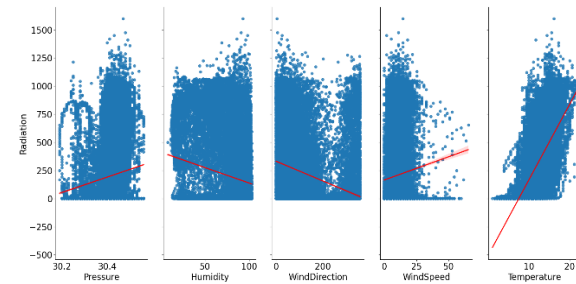


Fig. 3. Liner regression results

Fig. 2 and Fig. 3 confirm the result from the correlation analysis where solar radiation is most dependent on temperature.

A predictive model is trained using OLS including all the parameters (Temperature, Humidity, WindSpeed, WindDirection, Pressure):

```
...
X_train, X_test, y_train, y_test =
train_test_split(X, y, test_size=0.20, ran-
dom_state=46);
lin_model = sm.ols(formula="Radiation ~ Tem-
perature + Humidity + WindDirection + Pressure
+ WindSpeed", data=df).fit();
```

The results are as follows:

OLS Regression Results						
=====						
Dep. Variable:	Radiation		R-squared:	0.566		
Model:	OLS		Adj. R-squared:	0.566		
Method:	Least Squares		F-statistic:	8522.		
Date:	Mon, 27 Jan 2025		Prob (F-statistic):	0.00		
Time:	14:36:02		Log-likelihood:	-2.2086e+05		
No. Observations:	32686		AIC:	4.417e+05		
Df Residuals:	32680		BIC:	4.418e+05		
Df Model:	5					
Covariance Type:	nonrobust					
=====						
	coef	std err	t	P> t	[0.025	0.975]
Intercept	2.221e+04	697.206	31.858	0.000	2.08e+04	2.36e+04
Temperature	69.0698	0.371	185.930	0.000	68.342	69.798
Humidity	-0.2691	0.048	-5.555	0.000	-0.364	-0.174
WindDirection	-0.2694	0.015	-18.432	0.000	-0.298	-0.241
Pressure	-747.0687	22.901	-32.622	0.000	-791.956	-702.182
WindSpeed	4.8932	0.212	23.053	0.000	4.477	5.309
=====						
Omnibus:	2510.919		Durbin-Watson:	0.479		
Prob(Omnibus):	0.000		Jarque-Bera (JB):	3570.702		
Skew:	0.641		Prob(JB):	0.00		
Kurtosis:	3.990		Cond. No.	1.10e+05		
=====						

Fig. 4. Results from OLS analysis

The most important coefficient is R -squared (0.57) which indicates robustness of the model.

Finally, a function for forecasting the amount of solar radiation is added to the model:

`Forecasted_radiation=lin_model.predict(ndata)`,

where `ndata` is an array consisting of the user input values for the different parameters. A couple of examples are presented below:

1. 'Humidity': [70], 'Temperature': [30.1], 'WindDirection': [151.2], 'Pressure': [30.44], 'WindSpeed': [4.20] => the Solar radiation is 1510 kWh/m².

2. Humidity': [60], 'Temperature': [16.3], 'WindDirection': [37.12], 'Pressure': [65], 'WindSpeed': [7.44] => the Solar radiation is 79.52 kWh/m².

Conclusion

This study has demonstrated the effectiveness of machine learning for creating and training of predictive models. The usage of correlation analysis and Ordinary Least Squares prove useful for forecasting the amount of solar radiance based on parameters such as temperature, humidity, pressure, wind speed and wind direction. The results show that the solar radiation is most affected by temperature and least affected by wind direction.

Acknowledgement

The author is thankful for the support provided by Project at Burgas State University "Prof. Dr. Assen Zlatarov" under Ref. № NIH-499/2024 "Application of intelligent methods for modelling and analysis of real processes".

References

1. Sarker, I. H. 2021. Machine Learning: Algorithms, Real-World Applications and Research Directions. *SN COMPUT. SCI.* 2, p. 160.
2. Harrington, P. 2012. *Machine Learning in Action*. Manning Publications.
3. Domingos, P. 2012. A few useful things to know about machine learning. *Communications of the ACM*, 55(10), pp. 78-87.
4. De Levie, R. 2003. Two linear correlation coefficients. *Journal of Chemical Education* 80, pp. 1030–1032.
5. Samuels, P. and Gilchrist, M. 2014. Pearson Correlation. University of Birmingham. 2014.
6. Anstey, N. 2006. Correlation Techniques—A Review. *Geophysical Prospecting*. 12, pp. 355 - 382.
7. Atmanspacher, H. and Martin, M. 2019. Correlations and How to Interpret Them. *Information*, 10(9), p. 272.
8. Asuero, A., G. Sayago and A. González. 2006. The correlation coefficient: An overview. *Critical reviews in analytical chemistry*, 36(1), pp. 41-59.
9. Pavelescu, F. M. 2004. Features of ordinary least square (OLS) method. Implications for estimation methodology. *Romanian Journal of Economic Forecasting*, 5(2). pp. 85-101.
10. NASA EarthData hub:
<https://www.earthdata.nasa.gov/topics/atmosphere/solar-radiation> (last accessed 15.04.2025).

Stanislav Popov
Burgas State University "Prof. Dr. Assen Zlatarov"

Dept. of Computer Systems and Technologies
Prof. Yakimov Blvd. 1, Burgas 8010

e-mail: stani_popov@yahoo.com



ЕЛЕКТОРОФИЛНА ЦИКЛИЗАЦИЯ И ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ β -ХИДРОКСИАЛЕНКАРБОКСИЛАТИ

Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Хюсеин Халим, Серкан Мюмюн,
Йордан Йорданов, Йорданка Иванова, Ивайло Илиев, Ивайло Иванов, Валерий Христов

ELECTROPHILIC CYCLIZATION AND CYCLOISOMERIZATION OF PHOSPHORYLATED β -HYDROXYALLENECARBOXYLATES

Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Husein Halil, Serkan Mumun,
Yordan Yordanov, Yordanka Ivanova, Ivaylo Iliev, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov

ABSTRACT: We have synthesized model compounds of three types heterocyclic compounds by electrophilic cyclization and cycloisomerization of 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates. Reactions with electrophiles produce mixtures of the 2,5-dihydro-1,2-oxaphosphole-5-carboxylates and the 5-phosphoryl-furan-2(5H)-ones by competitive electrophilic cyclization due to the neighboring phosphonate (phosphine oxide) and the carboxylate groups participation. Starting compounds were smoothly converted into the corresponding 4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates by using 5 mol % of a silver salt as a catalyst in the 5-endo-trig cycloisomerization reaction.

Key words: 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates; electrophilic cyclization; 2,5-dihydro-1,2-oxaphospholes; furan-2(5H)-ones, silver catalyzed cycloisomerization, 2,5-dihydrofurans.

Introduction

Allenes are versatile building blocks with broad applications in modern synthetic chemistry,¹ and are extremely important subunits in a variety of natural products and pharmaceutical molecules.^{1b,1c,2} Phosphorylated allenes including allenyl phosphonates and phosphine oxides are an important class of allene-containing, extremely versatile reagents in organic chemistry, especially for the preparation of structurally diverse organophosphorus compounds and phosphorus heterocyclic compounds.³ Literature data on the reactions of phosphorylated allenes (phosphonates, phosphinates, and phosphine oxides) with electrophilic reagents show that depending on the structure of the starting allenic compound as well as the 1 type of the electrophile, the reactions proceed with cyclization of the allenic system bearing phosphoryl group ($\text{O}=\text{P}-\text{C}=\text{C}$) to give heterocyclic compounds in most cases.^{4,5} Furan-2(5H)-ones (γ -lactones) are important intermediates in organic synthesis⁶ and much attention has been paid to the development of efficient and diverse synthetic methods for construction of this five-membered ring system.⁶ Among these, cyclization involving allenecarboxylic acids and their derivatives, the so-

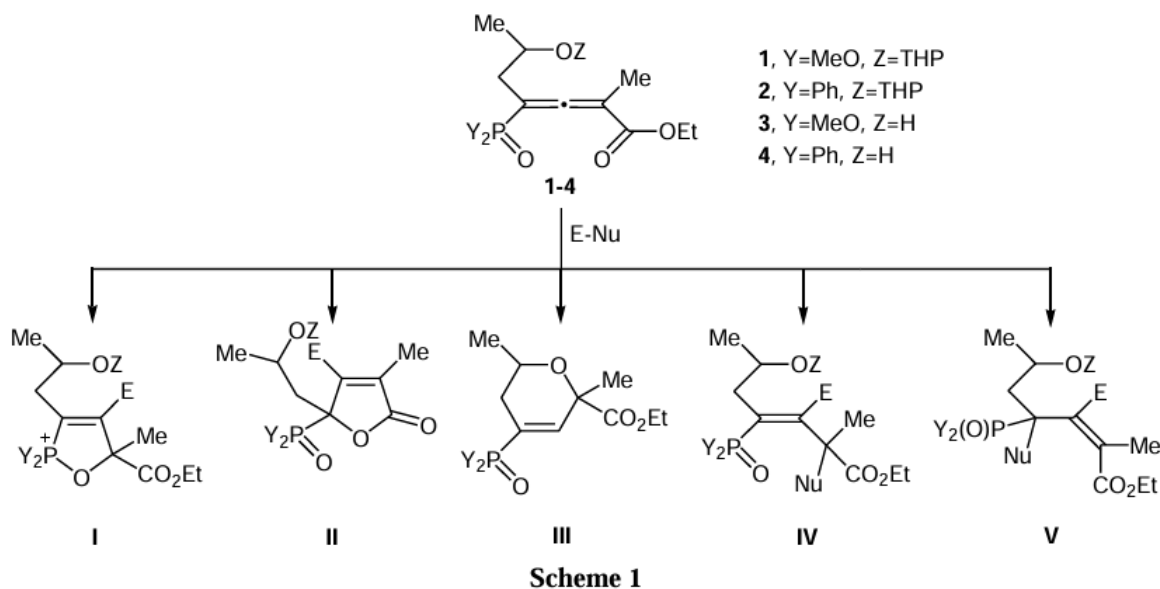
called lactonization reaction, is one of the most efficient pathways.⁷ On the other hand, transition metal-catalyzed cyclization of functionalized allenes bearing a nucleophilic center has attracted considerable attention in recent years.⁸ Particularly, the cyclization reactions of allenols catalyzed by Ag(I) ,⁹ Hg(II) ,¹⁰ Pd(0) ,¹¹ Pd(II) ,¹² Ru(III) ,¹³ Au(I) ,¹⁴ and Au(III) ¹⁵ have become quite useful methodologies for the synthesis of five- or six-membered oxygen-containing heterocycles. Intramolecular cyclization of the diethylphosphono-substituted α -allenic alcohols in the presence of AgNO_3 ^{16a} and CuCl_2 ^{16b} yielded 3,6-dihydro-2H-pyran-4-yl- and 4,5-dihydro-3-furanyl phosphonates. Our long-standing research program focuses on the synthesis and the development of efficient cyclization reactions of trifunctionalized allenes. More specifically, our attention is drawn to 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates as 1,1,3-trifunctionalized allenes. These molecules can be considered a combination of an allenephosphonate or allenyl phosphine oxide, an allenecarboxylate and a hydroxyallene and they are supposed to have different reactivity profiles in cyclization reactions. In a continuation to our communications¹⁸ on the

synthesis and cyclization reactions of the bifunctionalized allenes, in this paper, we present recent results of our studies dedicated towards the electrophilic cyclization and cycloisomerization reactions of 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates, which strongly improve the scope of this method for synthesis of heterocyclic compounds.

Results and Discussion

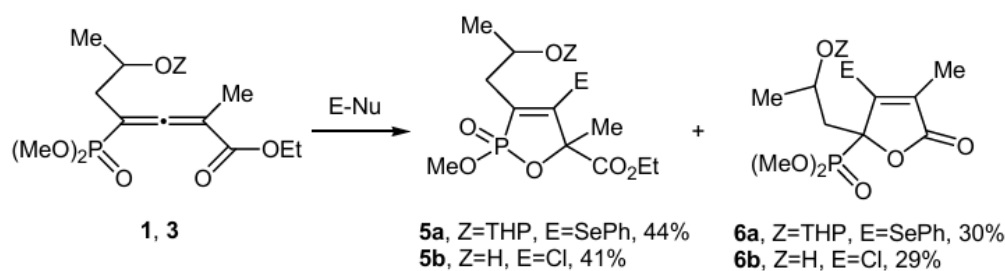
We applied a convenient, efficient, atom economical and regioselective four-step method¹⁷ to achieve a range of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates **1-4**. The present paper is a recent part of our long-term objective to investigate both the scope and the limitations of the electrophilic cyclization and cycloisomerization reactions of the trifunctionalized allenes, namely

the phosphorylated hydroxyallenecarboxylates. It is necessary to draw attention to the fact that conceptually three distinct modes of cyclization of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates **1-4** are possible. They depend on the electrophilic atom that forms a new bond with the central carbon of the allenic system, which seems likely.^{4,5,19} It is evident that these pathways are closely connected with the intramolecular neighboring group participation of the phosphoryl, ethoxycarbonyl and/or the hydroxymethyl groups as internal nucleophile(s) in the final step of the cyclization. Besides the 5-endo-trig cyclizations²⁰ to the 2,5-dihydro-1,2-oxaphosphole-5-carboxylates **I**, the 5-phosphoryl-furan-2(5H)-ones **II** or the 2,4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates **III**, the electrophilic addition might afford the 2,3-adducts **IV** and/or the 2,1-adducts **V** (Scheme 1).



We started the present study with the reaction of the 4-(dimethoxyphosphoryl)-6-hydroxyhepta-2,3-dienoates with protected (**1**) or unprotected (**3**) hydroxy group with benzeneselenenyl chloride or sulfonyl chloride (Scheme 2). We conducted the reactions under the optimized reaction conditions determined in the similar reactions of the bifunctionalized allenes^{18a,b,d} – solvent CH_2Cl_2 at $-20\text{ }^\circ\text{C}$ using 1.0 equiv of the allenephosphonate and 1.2 equiv of the electrophilic reagent. We have to say that the reaction under this set of

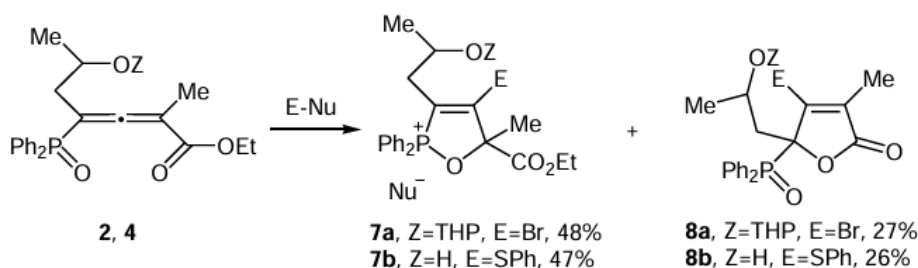
standard reaction conditions in the favored 5-endo-trig mode affords mixtures of the 2-oxo-2,5-dihydro-1,2-oxaphosphole-5-carboxylates **5** and 5-(dimethylphosphoryl)-furan-2(5H)-ones **6** in the ratio 1.47:1 and 1.41:1 by competitive electrophilic cyclization of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates **1** and **3** with the neighboring group participation of phosphonate and carboxylate groups in the cyclization in very good overall yields (74 and 70%).



Scheme 2

To outline the general terms of this methodology, the reaction of the 4-(diphenylphosphinoyl)-6-hydroxyhepta-2,3-dienoates with protected and unprotected hydroxyl group **2** and **4** with bromine or benzensulfonyl chloride was investigated. Surprisingly, once we applied the current standard conditions to the 1,1,3-trifunctionalized allenes comprising a phosphine oxide, an ethoxycarbonyl and a hydroxymethyl groups such as **2** and **4**

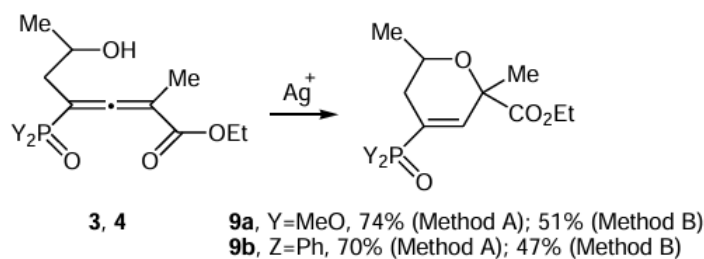
(Scheme 3), the interaction afforded mixtures of the 5-ethoxycarbonyl-2,5-dihydro-1,2-oxaphosphol-2-ium chlorides **7** and 5-(diphenylphosphinoyl)-furan-2(5*H*)-ones **8** in overall yields (75% and 73%) in the ratio 1.78:1 and 1.81:1. These reaction pathways may be interpreted as a result of the neighboring phosphine oxide and ethoxycarbonyl groups participation as the internal nucleophiles in the favored 5-endo-trig mode cyclization.



Scheme 3

In addition to the above mentioned preparation of the 2,5-dihydro-1,2-oxaphosphole-5-carboxylates **5** and **7** and the 5-phosphoryl-furan-2(5*H*)-ones **6** and **8** by electrophilic cyclization of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates **1-4** due to the phosphonate (phosphine oxide) or carboxylate neighboring group participation in the 5-endo-trig mode cyclization, the next step in our study was to explore the possibilities of the cycloisomerization reaction of the above phosphorylated hydroxyallene-carboxylates **3** and **4** in the

presence of silver salts as catalysts. We conducted the reaction under the optimized reaction conditions determined in the similar reactions of the phosphorylated (α -hydroxy)-^{18c,e} and (β -hydroxy)-^{18f,e} allenes earlier – solvent methylene chloride, 5 mol% catalyst and room temperature. The reaction occurred via a 5-endo-trig cyclization and the hydroxy group participates as an internal nucleophile to give the 4-phosphoryl-3,6,3,6-dihydro-2*H*-pyran-2-carboxylates **9** (Scheme 4).



Scheme 4

In conclusion, we have developed the competitive electrophilic cyclization and silver-catalyzed cycloisomerization reactions of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates, which provided an efficient route to 2,5-dihydro-1,2-oxaphospholes, 5-phosphorylated furan-2(5*H*)-ones and 4-phosphorylated 2,5-dihydrofurans which are produced as a result of the participation of the neighboring phosphonate (phosphine oxide), carboxylate or hydroxy groups as internal nucleophiles in the *5-endo-trig* cyclization processes. The successful synthesis of these compounds opens a new access to novel heterocyclic molecules with interesting properties as well as broad range biological activities.

Conclusion

In conclusion, reactions of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates with protected or unprotected hydroxy group with electrophilic reagents occur via *5-endo-trig* cyclizations giving mixtures of the 2,5-dihydro-1,2-oxaphospholes and the 5-oxo-2,5-dihydrofurans because of the neighboring group participation of the phosphonate (phosphine oxide) and carboxylate group in the cyclizations.

We have developed a silver-catalyzed cycloisomerization reaction of the 4-phosphorylated 6-hydroxyhepta-2,3-dienoates, which provides an efficient route to the 4-phosphoryl 2,5-dihydrofuran-2-carboxylates which are produced as a result of the participation of the neighboring hydroxy group as an internal nucleophile in the cyclization process.

Due to the easy availability of starting materials, the convenient operation and mild conditions, the readily availability of the reagents and catalysts, the good yields and the usefulness of the heterocyclic compounds prepared, the cyclization reactions may show potential and will be useful in organic synthesis as well as in their application in target-oriented synthesis.

Acknowledgment

We gratefully acknowledge the financial support by Research Fund of the Konstantin Preslavsky University of Shumen (Project No. RD-08-79/2025).

References

- (a) H. F. Schuster, and G. M. Coppola, 'Alkenes in Organic Synthesis' Wiley, New York, **1984**; (b) Modern Allene Chemistry; eds. by N. Krause, and A. S. K., Hashmi, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; (c) M. Brasholz, H.-U. Reissig, and R. Zimmer, Acc. Chem. Res., **2009**, *42*, 45. (d) S. Ma, Acc. Chem. Res., **2009**, *42*, 1679. (e) S. Yu, and S. Ma, Angew. Chem., Int. Ed., **2012**, *51*, 3074.
- A. Hoffmann-Roder, and N. Krause, Angew. Chem., Int. Ed., **2004**, *43*, 1196.
- (a) F. Yu, X. Lian, and S. Ma, Org. Lett., **2007**, *9*, 1703. (b) F. Yu, X. Lian, J. Zhao, Y. Yu, and S. Ma, J. Org. Chem., **2009**, *74*, 1130. (c) P. Li, Z.-J. Liu, and J.-T. Liu, Tetrahedron, **2010**, *66*, 9729. (d) N. Xin, and S. Ma, Eur. J. Org. Chem., **2012**, 3806. (e) P. Fourgeaud, J.-N. Volle, J.-P. Vors, Y.-A. Bekro, J.-L. Pirat, and D. Virieux, Tetrahedron, **2016**, *72*, 7912. (f) I. Essid, C. Laborde, F. Legros, N. Sevrain, S. Touil, M. Rolland, T. Ayad, J.-N. Volle, J.-L. Pirat, and D. Virieux, Org. Lett., **2017**, *19*, 1882.
- (a) C. M. Angelov, and C. Z. Christov, Synthesis, **1984**, 664. (b) F. Yu, X. Lian, J. Zhao, Y. Yu, and S. Ma, J. Org. Chem., **2009**, *74*, 1130. For reviews, see: (c) C. M. Angelov, Phosphorus, Sulfur, **1983**, *15*, 177. (d) N. G. Khusainova, and A. N. Pudovik, Russ. Chem. Rev., **1987**, *56*, 564. (e) I. V. Alabugin, and V. K. Brel, Russ. Chem. Rev., **1997**, *66*, 205. (f) S. Ma, Acc. Chem. Res., **2009**, *42*, 1679. (g) V. K. Brel, Heteroatom. Chem., **2006**, *17*, 547.
- (a) C. M. Angelov, C. Z. Christov, and B. I. Ionin, Zh. Obshch. Khim., **1982**, *52*, 264. (b) N. G. Khusainova, L. V. Naumova, E. A. Berdnikov,

- and A. N. Pudovik, *Zh. Obshch. Khim.*, **1982**, 52, 1040. (c) D. D. Enchev, C. M. Angelov, E. Krawchik, A. Skowronska, and J. Michalski, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **1991**, 57, 249.
6. For reviews, see (a) Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 353. (b) Y. S. Rao, *Chem. Rev.*, **1976**, 76, 625. (c) D. W. Knight, *Contemp. Org. Synth.*, **1994**, 287.
7. (a) E. P. Kohler, and W. J. Whitcher, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1489. (b) K. Shingu, S. Hagishita, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 4371. (c) S. Ma, and S. Wu, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 12137. (d) S. Ma, and S. Wu, *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 4075. (e) S. Ma, F. Pan, X. Hao, and X. Huang, *Synlett*, **2004**, 85. (f) C. Fu, and S. Ma, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 3942. (g) G. Chen, C. Fu, and S. Ma, *Tetrahedron*, **2006**, 62, 4444. (h) C. Zhou, Z. Ma, Z. Gu, C. Fu, and S. Ma, *J. Org. Chem.* **7** **2008**, 73, 772.
8. For review, see: R. Zimmer, C. U. Dinesh, E. Nadanan, and F. A. Hhan, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 3067-3125.
9. (a) L.-I. Olsson, and A. Claesson, *Synthesis*, **1979**, 743. (b) S. S. Nikam, K. H. Chu, and K. K. Wang, *J. Org. Chem.*, **1986**, 51, 745. (c) J. A. Marshall, R. H. Yu, and J. F. Perkins, *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 5550.
10. J. -J. Chilot, A. Doutheau, and J. Gore, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 23, 4693.
11. (a) K. Uemura, D. Shiraishi, M. Noziri, and Y. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 1063. (b) S.-K. Kang, T. Yamaguchi, S.-J. Pyun, Y.-T. Lee, and T.-G. Baik, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 2127.
12. (a) S. Ma, and W. Gao, *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 8933. (b) S. Ma, and W. Gao, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 6104.
13. (a) E. Yoneda, T. Kaneko, S.-W. Zhang, K. Onitsuka, and S. Takahashi, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 441. (b) B. M. Trost, and A. B. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10842.
14. (a) A. Hoffmann-Roder, and N. T. Krause, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 387. (b) R. A. Widenhoefer, and X. Han, *Eur. J. Org. Chem.*, **2006**, 4555. (c) A. S. K. Hashmi, and G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 7896. (d) E. Jimenez-Nunez, and A. M. Echavarren, *Chem. Commun.*, **2007**, 333. (e) D. J. Gorin, and F. D. Toste, *Nature*, **2007**, 446, 395. (f) N. Bongers, and N. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 2178.
15. (a) A. Hoffman-Roder, and N. Krause, *Org. Lett.*, **2001**, 3, 2537. (b) N. Krause, A. Hoffman-Roder, and J. Canisius, *Synthesis*, **2002**, 1759. (c) C. Deutsch, B. Gockel, A. Hoffmann-Roder, and N. Krause, *Synlett*, **2007**, 1790.
16. (a) V. K. Brel, *Synthesis*, **1999**, 463. (b) V. K. Brel, and E. V. Abramkin, *Mendeleev Commun.* **2002**, 12, 64.
17. I. E. Ismailov, I. K. Ivanov, and V. C. Christov, *Bulg. Chem. Commun., Special Ed. B*, **2017**, 49, 33.
18. (a) V. C. Christov, I. K. Ivanov, and I. E. Ismailov, *Heterocycles*, **2013**, 87, 1903. (b) I. K. Ivanov, I. D. Parushev, and V. C. Christov, *Heteroatom Chem.*, **2014**, 25, 60. (c) I. E. Ismailov, I. K. Ivanov, and V. C. Christov, *Molecules*, **2014**, 19, 11056. (d) V. C. Christov, I. E. Ismailov, and I. K. Ivanov, *Molecules*, **2015**, 20, 7263. (e) H. H. Hasanov, I. K. Ivanov, and V. C. Christov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **2018**, 193, 611. (f) H. H. Hasanov, I. K. Ivanov, and V. C. Christov, *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, **2018**, 193, 797. (h) H. H. Hasanov, I. K. Ivanov, and V. C. Christov, *Heteroatom Chem.*, **2017**, 28, e21357.
19. (a) M. C. Caserio, 'Selectivity in Addition Reactions of Allenes' in 'Selective Organic 8 Transformations', ed. by B. S. Thyagarajan, John Wiley & Sons, New York, **1970**, pp. 239-299. (b) P. B. D. De la Mare, and R. Bolton, 'Electrophilic Addition to Unsaturated Systems', Elsevier, Amsterdam, **1982**, pp. 317-325. (c) T. L. Jacobs, 'Electrophilic Addition to Allenes', in 'The Chemistry of the Allenes', ed. by S. R. Landor, Academic Press, New York, **1982**; Vol. 2, pp. 417-510. (d) W. Smadja, *Chem. Rev.*, **1983**, 83, 263. (e) S. Ma, 'Ionic Addition to Allenes' in 'Modern Allene Chemistry', ed. by N. Krause, and A. S. K. Hashmi, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; Vol. 2, pp. 595-699.
20. J. E. Baldwin, *Chem. Commun.*, **1976**, 734.

Hasan Hasanov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: h.hasanov@shu.bg

Ismail Ismailov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: i.ismailov@shu.bg

Ivaylo Parushev
Medical University-Varna

Faculty of Dental Medicine
Department of Clinical Medical Sciences
55 Marin Drinov Str., 9002 Varna
e-mail: Ivaylo.Parushev@mu-varna.bg

Husein Halil
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2220150006@shu.bg

Serkan Mumun
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2220150017@shu.bg

Yordan Yordanov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2420150017@shu.bg

Yordanka Ivanova
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2329040090@shu.bg

Ivaylo Iliev
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: i.iliev@shu.bg

Ivaylo Ivanov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: i.ivanov@shu.bg

Valerij Christov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: v.christov@shu.bg



ПРОЕКТИРАНЕ И РАЗРАБОТКА НА АРДУИНО БАЗИРАН ПРОТОТИП НА МИКРОКОМПЮТЪР

Атанас Кузманов, Ивайло Беловски

DESIGN AND DEVELOPMENT OF AN ARDUINO-BASED MICROCOMPUTER PROTOTYPE

Atanas Kuzmanov, Ivaylo Belovski

ABSTRACT: *The embedded systems have been increasingly used in recent years. These are devices based on various types of microcontrollers, designed to perform specific tasks. Embedded systems usually lack peripheral devices, such as a monitor and mouse, and instead, they are controlled using buttons and a joystick. This type of system is characterized by its high speed, which makes it preferred for building various sensor devices.*

The paper presents a project and prototype of a microcomputer built on the basis of Arduino, using an analog joystick for user inputs and a TFT display for visual outputs. The software operating system is programmed using the Atmega4809 microcontroller built into Arduino. The microcomputer includes the following applications: calculator, calendar, text editor, graphics editor, stopwatch and tic-tac-toe game.

Key words: Embedded systems, ARDUINO, Microcomputer

Въведение

Вградените системи се използват все по-често през последните години. Това са устройства, базирани на различни видове микроконтролери, предназначени да изпълняват специфични задачи (Zurawski, 2018; Louis, 2016; Rubio, Soriano, Barber, 2015).

Вградените системи обикновено нямат периферни устройства, като монитор и мишка, и вместо това се управляват с помощта на бутони и джойстик. Този тип системи се характеризират с висока скорост, което ги прави предпочитани за изграждане на различни сензорни устройства (Singh, Sharma, 2015; Martins, 2016).

Arduino е сравнително проста хардуерна платформа с отворен код, която съчетава микропроцесор, памет и възможност за вход/изход на сигнали (както цифрови, така и аналогови) (Yoder, 2015). Програмирането се осъществява с помощта на C. Използва се от студенти, любители и професионални разработчици (Kaswan, Singh, Sagar, 2020).

Основните възможности на Arduino могат да бъдат персонализирани и разширени чрез използване на широка гама от хардуерни и софтуерни библиотеки. За създаването на полезно работещо устройство, трябва обаче да се

добавят и съответните допълнителни схеми, сензори и модули.

Отвореният код и ниската цена на Arduino, правят платформата особено привлекателна.

В Arduino има и някои основни ограничения: може да доставя само сигнали с цифрова мощност (TTL нива) и има строго ограничени изходни токове. Работата в рамките на тези ограничения може да бъде и много полезна, защото специалистите търсят начини за преодоляването им - усилване на сигналите, изолиране и филтриране и т.н.

Статията представя проект и прототип на микрокомпютър, изграден на базата на Arduino, използващ аналогов джойстик за потребителски входове и TFT дисплей за визуални изходи. Операционната система на софтуера се програмира с помощта на микроконтролера Atmega4809, вграден в Arduino (Simić, Stojanović, 2025). Микрокомпютърът включва следните приложения: калкулатор, календар, текстов редактор, графичен редактор, хронометър и игра на тик-так.

Изложение

А. ХАРДУЕРНО ОСИГУРЯВАНЕ

Съществува голямо разнообразие от Arduino платки, реализирани с различни мик-

рокомпроутри. Една от задачите беше да се избере най - подходящата за целите на проекта. След направеното детайлно проучване, беше избрана развойната система Arduino Nano Every, която използва микроконтролера Atmega4809 – фиг. 1. Основните ѝ предимства пред останалите са компактността и голямото количество памет.



Фиг. 1. Общ изглед на платформата Arduino Nano Every

Основните параметри на използвания микроконтролер Atmega4809 са:

- Архитектурата - megaAVR;
- Честота на процесора - 20 MHz;
- Flash памет - 48 KB;
- SRAM - 6 KB;
- EEPROM - 256 bytes;
- 10 битов аналогово - цифров преобразувател;
- USART, SPI и I2C интерфейси.

За реализирането на пълната функционалност на прототипа на микрокомпютъра са подбрани и използвани следните периферни компоненти:

- **IPS TFT (Thin Film Transistor) дисплей** - използван е 2.2 инчов дисплей, който комуникира със микроконтролера чрез SPI интерфейс. Зрителният ъгъл на дисплея е до 80 градуса и дава възможността да се използват 16 милиона цвята. Резолуцията на дисплея е 240x320 пиксела – фиг. 2.



Фиг. 2. Общ изглед на използвания IPS TFT дисплей

- Друг важен компонент на микрокомпютъра е **часовникът за реално време (RTC Clock)**. Избран е модела DS1302, който работи на режим Low Power Consumption и запазва часа и датата във формата Unix. Комуникира с микроконтролера посредством три-канален сериен интерфейс (Data, Clock, Reset) – фиг. 3.



Фиг. 3. Часовник за реално време (RTC Clock) DS1302

- За достъп и навигация в менюто на микрокомпютъра е реализиран управляващ блок, състоящ се от аналогов джойстик и Reset бутон. Чрез джойстика, потребителя осъществява достъп до менютата и приложенията, а с Reset бутоната програмата се връща обратно в главното меню – фиг. 4.

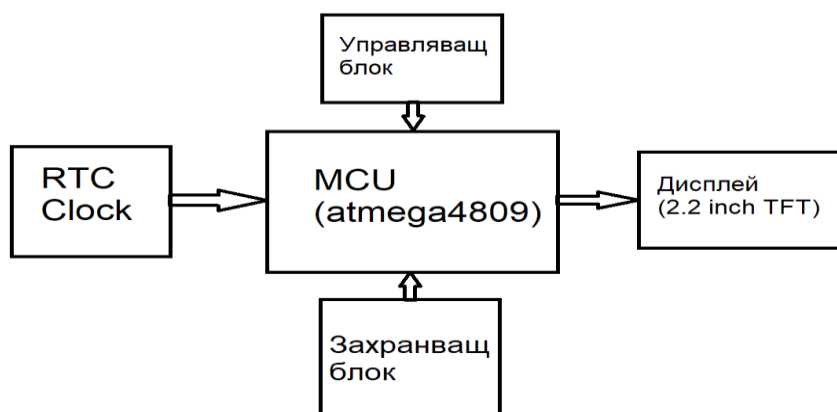


Фиг. 4. Общ изглед на използвания джойстик

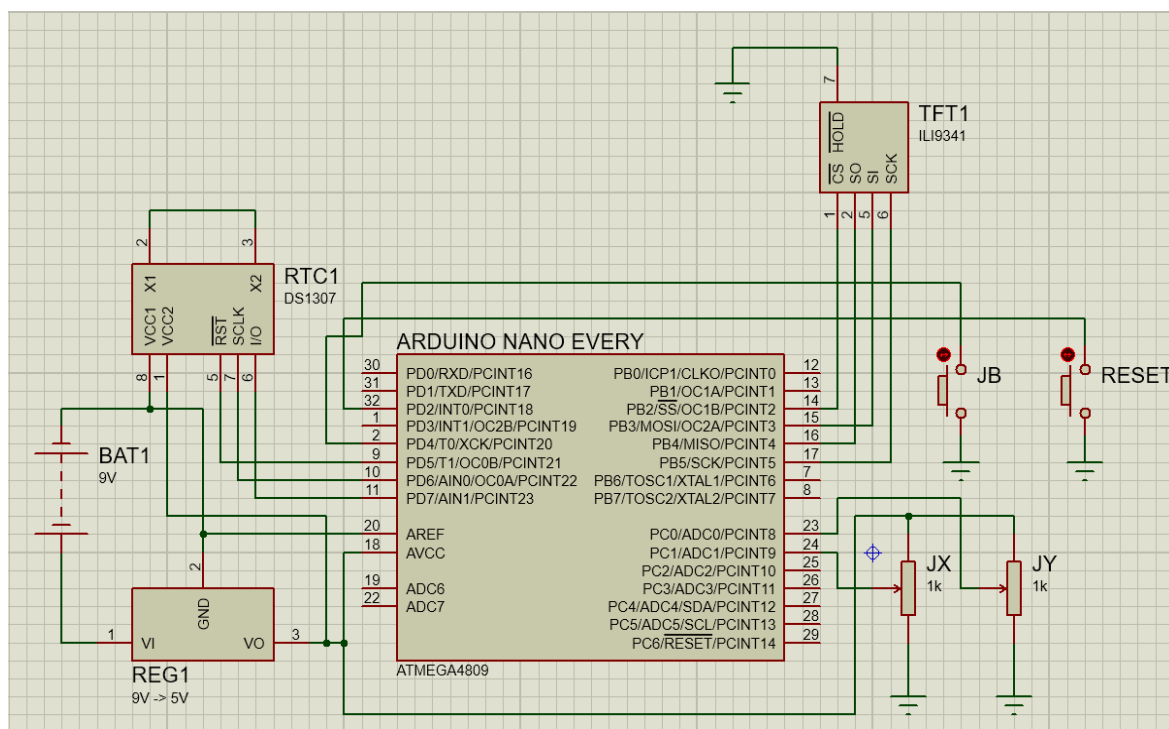
- За захранване на микрокомпютъра и неговите периферни компоненти е използван постояннотоков източник (батерия) с номинално напрежение 9V и стабилизатор на напрежение $U = 5V$, който осигурява необходимото захранващо напрежение за всички компоненти на системата – фиг. 5.



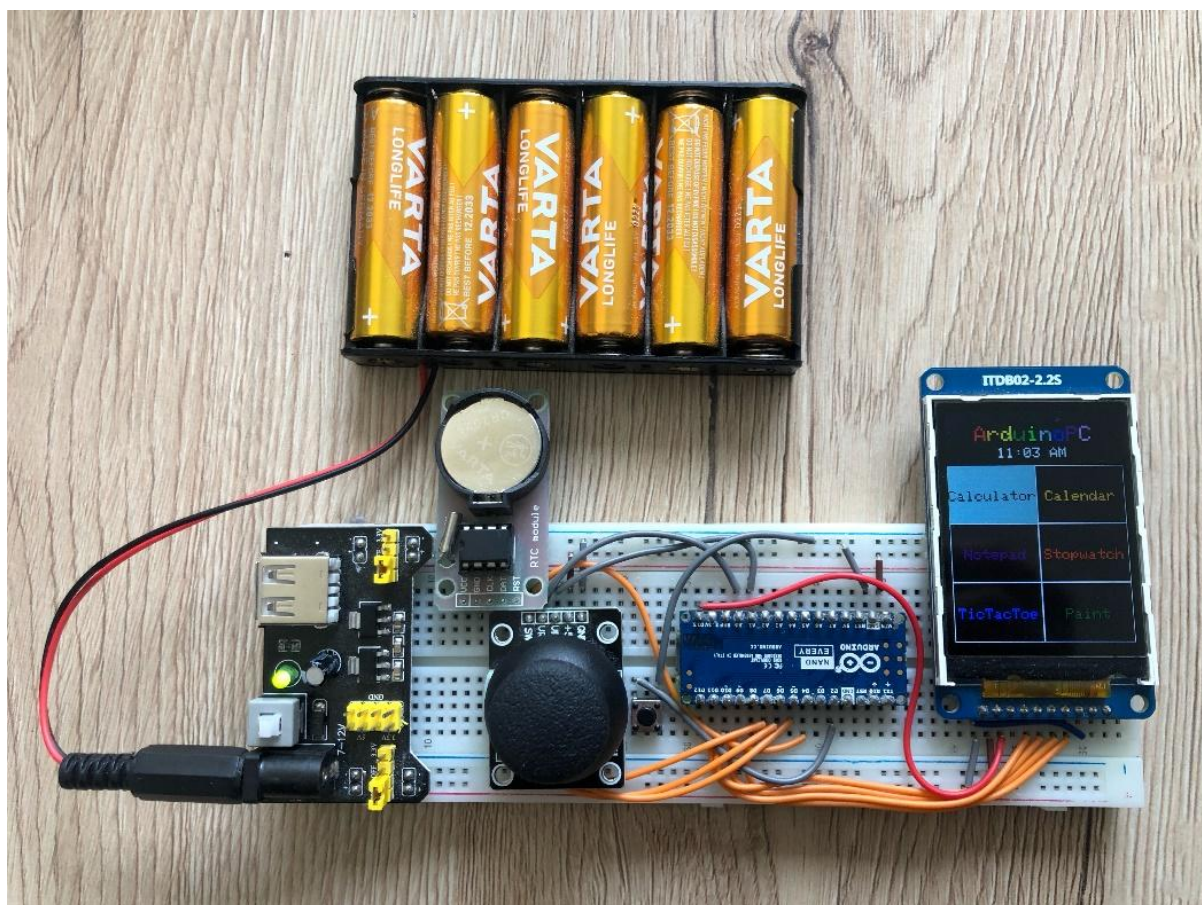
Фиг. 5. Стабилизатор на напрежение - $U = 5V$



Фиг. 6. Обобщена блокова схема на микрокомпютъра



Фиг. 7. Принципна електрическа схема на свързване



Фиг. 8. Функционален прототип на микрокомпютъра

Б. ПРОГРАМНО ОСИГУРЯВАНЕ

При включването на микрокомпютъра се зарежда главното меню на програмата. Часовникът за реално време показва точния час, който се актуализира, чрез импулс за актуализация на времето от модула *RTC Clock*. Този процес работи като background task. С помощта на джойстика може да се навигира в менюто и избира съответното желано приложение. Наличните разработени и функциониращи приложения са – фиг. 9:

- Калкулатор;
- Календар;
- Текстов редактор;
- Графичен редактор;
- Хронометър;
- Игра „морски шах“.



Фиг. 9. Изглед „Главно меню“

Калкулатор: Тук, чрез джойстика се навигира из клавиатурата с цифри и математически операции. Калкулаторът работи и с числа с плаваща запетая – фиг. 10.



Фиг. 10. Изглед меню „Калкулатор“

Календар: Часовникът за реално време играе важна роля в календара, тъй като приложението автоматично ще зареди правилния месец и година. Чрез джойстика може да се видят предходни и бъдещи дати – фиг. 11.



Фиг. 11. Изглед меню „Календар“

Текстов редактор: Редакторът разполага с 10 редово поле в което може да се записва произволен текст. Текстът може да се оцветя

тява (маркира) в цвят по избор. Информацията от приложението се записва в паметта на устройството, след като се затвори – фиг. 12.



Фиг. 12. Изглед меню „Текстов редактор“

Графичен редактор: Тук, чрез трите цветни слайдера може да се избере един от 16-те милиона цвята на дисплея и да се оцветяват пиксели от 16x16 или 32x32 матрица с него. Цветовата информация на пикселите също се записва в паметта на микрокомпютъра, след като приложението се затвори.



Фиг. 13. Изглед меню „Графичен редактор“

Хронометър: При хронометъра се използва асинхронност, за да може той да работи, докато всички главни и background процеси

се изпълняват без прекъсване. Това дава възможност хронометъра да се спира на пауза – фиг. 14.



Фиг. 14. Изглед меню „Хронометър“

Игра „морски шах“: В началото на играта започва играч X и се редува с играч O. Играе се с помощта на джойстика, като се достъпва полето, в което играча иска да постави X или O. Играта е снабдена със система, която автоматично отчита победителя и след това рестартира 3x3 матрицата – фиг. 15.



Фиг. 15. Изглед меню „Морски шах“

Заклучение

Проектиран и синтезиран е напълно функционален прототип на микрокомпютър, базиран на платформата Arduino. Проектирана е блокова и принципна електрическа схема и е

реализирано пълно програмно осигуряване на процесорната система.

Възможности за надграждане на микрокомпютъра: Бъдещите идеи за микрокомпютъра касаят свързването му към WiFi мрежа (да бъде превърнат в IoT устройство) По този начин ще се осигури връзка към различни интернет API услуги като Weather report или GPS услуга.

Литература

1. Zurawski, R., 2018, „Embedded Systems Handbook 2”-Volume Set, CRC Press.
2. Yoder, R., 2015 “An Arduino-Based Alternative to the Traditional Electronics Laboratory” BFY Conference series, *AAPT Advanced Labs*, pp. 107-110.
3. Kaswan K., S. Singh, S. Sagar, 2020, “Role of Arduino In Real World Applications”, *International journal of scientific & technology research*, Vol. 9, pp.1113-1116.
4. Louis L, 2016, “Working principle of Arduino and using it as a tool for study and research”, *International Journal of Control, Automation, Communication and Systems*, vol. 1, no. 2, pp. 21-29
5. Rubio H., E. Soriano and R. Barber, 2015, “A Low-Cost Lab Monitoring System Based on Arduino Microcontroller and Android”, *Proceedings of ICERI 2015 Conference*, pp. 8014- 8022,
6. Singh S, S. C. Sharma, 2015, “A survey on research issues in wireless sensor networks”, *Open Transmission in Wireless Sensor Networks*, vol. 2, no. 1 , pp. 1–18.
7. Martins N., 2016, “Integration of RC Vehicles in a Robotic Arena”, Master’s dissertation, School of Engineering & Technology, Tecnico Lisboa, Portugal.
8. Simić M., G. Stojanović, 2025, “Cost-Effective Solution for Resonance-Based Capacitive Sensors Readout”, *IEEE, Transactions on Instrumentation and Measurement*, Vol. 74. DOI: 10.1109/TIM.2025.3527546

Доц. д-р инж. Ивайло Райчев Беловски
БДУ „Проф. д-р Асен Златаров”
e-mail: ivbel@abv.bg



КОНТЕЙНЕРНИЯТ ТРАНСПОРТ СЛЕД КОВИД-КРИЗАТА – ТЕНДЕНЦИИ И ИНОВАЦИИ

Петър Ванков

CONTAINER TRANSPORT AFTER THE COVID CRISIS – TRENDS AND INNOVATIONS

Petar Vankov

ABSTRACT: *The COVID-19 pandemic has had a critical impact on container shipping, leading to changes in global supply chains, regulations and technological innovations. This article analyzes the main trends in container shipping after the COVID crisis, examines new regulatory requirements and presents innovations that are shaping the future of the sector. By reviewing current research and statistical data, a comprehensive view of the industry's adaptation to the new realities is provided.*

Key words: containers, maritime transport, engineering, fleet and port operations

Въведение

Пандемията от COVID-19 оказва критично въздействие върху контейнерния транспорт, водейки до промени в глобалните вериги на доставки, регулациите и технологичните иновации. Настоящата статия анализира основните тенденции в контейнерния транспорт след COVID-кризата, разглежда новите регулаторни изисквания и представя иновациите, които оформят бъдещето на сектора. Чрез преглед на актуални изследвания и статистически данни се предоставя цялостен поглед върху адаптацията на индустрията към новите реалности.

Пандемията от COVID-19 предизвика безпрецедентни предизвикателства пред глобалната икономика, като контейнерният транспорт не беше изключение. Нарушенията във веригите на доставки, затварянето на граници и ограниченията в производството доведоха до значителни промени в сектора. Тази статия има за цел да изследва как контейнерният транспорт се е трансформирал след COVID-кризата, като се фокусира върху основните тенденции, регулаторните промени и технологичните иновации, които оформят бъдещето на индустрията. Изследването се базира на монографично изследване направено преди 10 години (Ванков, 2014, 2017), надграждайки с проучване на тенденциите в пост-Ковид времeна.

Материал и методи

Извършен е преглед на научната литература в Google Scholar с ключови думи на български език „контейнерен транспорт“ и в PubMed с ключови думи на английски език „container transport“, COVID-19. Проучени са програмни документи, обуславящи регулаторните промени в пост-Ковид времeна, публикувани от Международната морска организация/International Maritime Organization (IMO) в областта на контейнерния транспорт.

Резултати и обсъждане

От търсенето по ключови думи в Google Scholar са открити шест публикации, от които пет са от периода преди Ковид-кризата, като три са на автора на настоящата публикация (Свиленов, 2011; Ivanov, 2020; Ванков 2013) и една публикация е посветена на развитието на концепцията физически интернет и перспективи за приложение в транспорта, включително и в контейнерния транспорт (Pencheva, 2021).

При търсенето по ключови думи в PubMed на английски език - „container transport“ и COVID-19 е открита само една научна статия, която е анализирана в рамките на настоящата публикация (Guerero et al., 2022).

Анализирани са два международни документа, свързани с промени в регулациите на контейнерния транспорт, публикувани от ИМО (ИМО, 2020, 2021). На база на тези документи са систематизирани регулационните промени в областта на контейнерния транспорт.

След анализ на откритата научно-техническа литература, анализът бива представен в три посоки: тенденции, регулаторни промени и иновации след Ковид-кризата.

1. ТЕНДЕНЦИИ В КОНТЕЙНЕРНИЯ ТРАНСПОРТ СЛЕД COVID-КРИЗАТА

1.1. Нарушения във веригите на доставки

Пандемията доведе до значителни нарушения във веригите на доставки, като затварянето на производствени мощности и ограничения в транспорта предизвикаха забавяния и недостиг на стоки. Това наложи компаниите да преосмислят своите логистични стратегии и да търсят по-гъвкави и устойчиви решения. Например, много фирми започнаха да диверсифицират своите доставчици и да намаляват зависимостта си от определени региони.

1.2. Увеличаване на електронната търговия

С наложените карантинни мерки и социална дистанция, потребителите се насочиха към онлайн пазаруване, което доведе до увеличаване на търсенето на контейнерни превози, особено в сегмента на бързите доставки до крайни клиенти. Логистичните последици бяха принудени да адаптират предоставяните услуги, за да отговорят на нарастващите изисквания за бързина и надеждност. Пример, свързан с цифровизацията на логистичните процеси са разработените специално за контейнерния транспорт синхромодални услуги чрез цифрови платформи (Пенчева, 2021).

1.3. Свръхкапацитет и спад в търсенето

По време на пандемията много оператори на контейнеровози поръчаха нови кораби в очакване на продължаващ растеж в търсенето. Въпреки това, след първоначалния скок, търсенето се стабилизира, което доведе до свръхкапацитет и спад в печалбите. Това създаде предизвикателства пред корабните компании, които трябваше да оптимизират своите операции и да търсят начини за повишаване на ефективността.

2. РЕГУЛАЦИИ В КОНТЕЙНЕРНИЯ ТРАНСПОРТ СЛЕД COVID-КРИЗАТА

От 2021 г. насам индустрията за контейнерен транспорт претърпя значителни регулаторни промени, насочени към подобряване на екологичната устойчивост, оперативната ефективност и стандартите за безопасност. Ключовите разработки включват 2.1 до 2.5.

2.1. Регулации в областта на екологията (Environmental Regulations)

Фаза 3 на въвеждане на Индекса за проектиране на енергийна ефективност/ Energy Efficiency Design Index (EEDI): ИМО ускори изпълнението на последната фаза на въвеждане на EEDI от 1 януари 2022 г. за конкретни категории кораби, включително контейнеровози. Тази фаза налага по-строги изисквания за енергийна ефективност, като нивата започват от 30% за по-малките кораби и достигат до 50% за по-големите контейнеровози.

Изменения на Анекс VI на MARPOL: През юни 2021 г. ИМО прие изменения на Анекс VI на Конвенцията MARPOL, насочени към намаляване на въглеродния интензитет на корабите. Тези изменения определят подобрени цели за енергийна ефективност за допълнително намаляване на емисиите на парникови газове от морския транспорт.

С нарастващия фокус върху екологията, регионалните регулаторни органи също въвеждат по-строги изисквания за емисиите на парникови газове и използването на екологично чисти горива. Компаниите в сектора на контейнерния транспорт са мотивирани да инвестират в модерни технологии и да адаптират корабите си, за да отговорят на новите стандарти. Това включваше преминаване към алтернативни горива като втечнен природен газ (LNG) и разработване на енергийно ефективни дизайни на корабите.

2.2. Стандарти за безопасност и инспекция (Safety and Inspection Standards)

Инспекция на преносимите цистерни (UN Portable Tanks Inspection): Бяха направени ревизии по отношение на интервалите на проверка на преносимите цистерни за опасни товари. Ако 2,5-годишният междинен тест се забави след разрешените три месеца след крайната дата, той трябва да бъде заменен с 5-годишен периодичен преглед и тест. Тази промяна гарантира постоянната безопасност и целостта

на преносимите цистерни, използвани в контейнерния транспорт.

2.3. Оперативни и обслужващи стандарти (Operational and Service Standards)

Ocean Shipping Reform Act (OSRA) 2021: Законодателите на САЩ въведоха OSRA, за да установят минимални стандарти за обслужване на корабните линии. Законът има за цел да предотврати неоснователния отказ за превоз на товари, упълномощава Федералната морска комисия да инициира разследвания и повишава прозрачността в индустрията.

2.4. Засилени санитарни и хигиенни мерки

Пандемията наложи въвеждането на строги санитарни протоколи в пристанищата и транспортните възли. Тези мерки бяха необходими за предотвратяване на разпространението на вируса и за осигуряване на безопасността на персонала. Въпреки че някои от тези мерки бяха временни, много от тях останаха като стандартна практика, което доведе до увеличаване на оперативните разходи и промени в процедурите.

2.5. Дигитализация и електронни документи

Пандемията ускори приемането на дигитални решения в контейнерния транспорт. Електронните товарителници и дигиталните платформи за управление са вече стандарт, улесняващ процесите и намали необходимостта от физически контакт. Това води със себе си и по-голяма прозрачност, ефективност и сигурност в логистичните процеси.

В обобщение, тези регулаторни промени отразяват съгласувани усилия за справяне с проблемите на околната среда, подобряване на протоколите за безопасност и осигуряване на справедливи оперативни практики, както и за въвеждане на иновации в сектора на контейнерния транспорт.

3. ИНОВАЦИИ В КОНТЕЙНЕРНИЯ ТРАНСПОРТ СЛЕД COVID-КРИЗАТА

3.1. Автоматизация и роботизация

С цел повишаване на ефективността и намаляване на зависимостта от човешки труд, много пристанища и логистични центрове инвестираха в автоматизирани системи и роботи. Това включва автоматизирани кранове, авто-

номни превозни средства и системи за управление на складовете, които намаляват времето за обработка на товарите и минимизират риска от човешки грешки.

3.2. Използване на изкуствен интелект (AI) и анализ на данни

AI и анализът на големи данни (Big Data) играят все по-важна роля в оптимизацията на контейнерния транспорт. Благодарение на усъвършенстваните алгоритми, компаниите могат да прогнозират търсенето, да оптимизират маршрути и да намалят разходите. Например, чрез използване на предиктивни анализи, корабните оператори могат да планират товаренето и разтоварването по-ефективно, минимизират закъсненията и разходите за гориво.

3.3. Блокчейн технологии за подобряване на сигурността

Прилага се в контейнерния транспорт с цел подобряване на сигурността и проследяемостта на товарите. Тази технология позволява създаването на неизменяеми записи за всяка стъпка от логистичната верига, което намалява риска от измами и загуби. Големи компании като Maersk вече внедриха блокчейн-базирани платформи, които автоматизират и дигитализират товарните документи, намалявайки времето за обработка и административните разходи.

Заклучение

Ковид-кризата ще има дълготраен ефект върху контейнерния транспорт, като важна част от морския и сухопътен транспорт. Положителните тенденции за възстановяване на сектора показват засилена дигитализация, промени в регулациите и внедряване на нови технологии, които повишават ефективността и устойчивостта на контейнерния транспорт. В бъдеще се очакват все повече екологични решения и повишена гъвкавост, което ще гарантира устойчивостта му при бъдещи кризи.

Литература

1. Guerrero, D., Letrouit, L., Pais-Montes, C. (2022). The container transport system during Covid-19: An analysis through the prism of complex networks. Transp Policy (Oxf). 2022 Jan;115:113-125. doi:

10.1016/j.tranpol.2021.10.021. Epub 2021 Nov 11. PMID: 34803246; PMCID: PMC8590931.

2. International Maritime Organization (IMO). (2020). MEPC 75th session: Summary of Decisions. Retrieved from <https://www.imo.org/en/MediaCentre/MeetingSummaries/Pages/MEPC-75th-session.aspx>

3. International Maritime Organization (IMO). (2021). Resolution MEPC.328(76) – 2021 Revised MARPOL Annex VI. Retrieved from <https://www.wcdn.imo.org/localresources/en/KnowledgeCentre/IndexofIMOResolutions/MEPCDocuments/MEPC.328%2876%29.pdf>

4. Ivanov, B. (2020). Feasibility study on inland container freight stations for empty container haulage optimization and quality improvement of export and import logistics in Bulgaria, Proceedings of University of Ruse - 2020, volume 59, book 4.2, pp. 40-46.

5. Pencheva, V. (2021). Development of the concept of physical internet and prospects for application in transport and logistics, Русенски Университет „Ангел Кънчев“, Научни трудове, 4-2.

6. Svilenov, Z. (2011). Kombiniraniya transport za prevoz na tovari po susha, vazmozhnosti i nasoki za razvitie na zhelezopatniya transport V Balgariya, Science & Technologies, Volume I, Number 2, 2011, pp. 109,113.

7. Vankov, P. (2013) Nauchno-tehnicheski resheniya otnosno yakostni i geometrichni

nesootvetstviya pri avtomobilniya transport na konteynerite, Izvestie na Sayuza na uchenite Varna seriya morski nauki, ISSN 1314-3379, st. 66-71.

8. Vankov, P. (2014). Izsledvane na problemi ot organizatsiyata i tehnologiyata na konteynernite prevozi (Doctoral dissertation, Tehnicheskiy universitet g. Varna).

9. Vankov, P. (2017). Tehnicheski iziskvaniya za tovarni konteyneri. Izsledvaniya bazirani na sistematizirani prouchvaniya na mezhdunarodnata normativna baza i na izvarsheni polevi i laboratorni testove varhu yakostta na konteynernite konstruktсии. Varna: MU Varna,. ISBN 978-619-221-050-2

Благодарности

Благодаря за подкрепата на НТС Варна.

Специални благодарности дължа на инж. Здравка Иванова и инж. Иван Иванов от гр. Бургас за вдъхновяващия професионализъм!

доц. инж. Петър Ванков
ВВМУ “Н. Й. Вапцаров”

Катедра корабоводене

Адрес гр. Варна, ул. Васил Друмев 73

e-mail: p.vankov@nvna.eu

p.vankov@naval-acad.bg



ИНЖЕНЕРНИТЕ КОМПЕТЕНТНОСТИ – СОЦИАЛНА ЗНАЧИМОСТ И АКАДЕМИЧНИ АСПЕКТИ ЗА МОРСКИТЕ ДИСЦИПЛИНИ

Петър Ванков

ENGINEERING COMPETENCES – SOCIAL SIGNIFICANCE AND ACADEMIC ASPECTS FOR MARITIME SUBJECTS

Petar Vankov

ABSTRACT: *In a technologically developed and technologically dependent society, such as ours, engineering competencies are of key importance in more and more spheres of social activity and life. Including in the field of education. This is dictated by the fact that new technologies are constantly being generated and applied. This is not an end in itself, nor a guarantee of increasing civilizational status, but a reality that needs to be worked with. The result may not only be in increasing the number of technologies, but also in in-depth analysis and control of them. This concerns the sphere of education and has social significance.*

Key words: Engineering competencies, maritime disciplines, safety, training

Въведение

Инженерните компетентности са сред тези, чиято значимост ще расте за всички области от живота ни заедно и въпреки развитието на изкуствения интелект. Това се отнася в голяма степен за съвременната морска индустрия, която се характеризира с висока степен на технологично развитие, изискващо инженерни компетенции от всички специалисти в морските дисциплини (Stopford, 2009). Освен като професионалисти, инженерните компетентности подготвят бъдещите механици и навигатори да постигнат личностна реализация, осигурявайки свързаност между персоналната и социалната изява на съвременния човек. В този смисъл, инженерното образование има устойчив бинарен заряд, защото изгражда едновременно професионални и ключови компетенции, в подкрепа на постигането на глобалните цели за развитие (UNESCO, 2021).

Цел

Целта на настоящата статия е да се разгледа значението на инженерните умения за ефективното управление на плавателни съдове, експлоатацията на бордовите системи и осигуряването на безопасност в мореплаването. Анализират се основните инженерни знания, необходими за съвременните навигатори, както и

ролята на технологиите в обучението и професионалната подготовка на морските кадри. Представят се успешни модели и професионален опит за интегриран подход към повишаване на инженерната компетентност в морските специалности чрез подобрени учебни програми и внедряване на нови технологии в обучението.

Академичната необходимост да се развиват инженерни компетентности у студентите от всички морски специалности се доказва от позицията на университетски преподавател и изследовател, корабен инженер, трето поколение моряк, с над 30 години практически и преподавателски опит.

Инженерните компетентности – професионални и ключови

Думата „инженер“ има латински произход, като тя и нейните производни са с едно и също значение по целия свят. Думата "инженер" идва от средновековния латински термин „ingeniator“, който произлиза от „ingenium“ – означаващо „изобретателност“, „ум“, „способност за създаване“. По-нататъшното развитие на думата се свързва със старофренския „engineur“ (от „engin“ – „механизъм“, „устройство“), което първоначално се е отнасяло до създателите на военни машини, като катапулти и обсадни оръдия. По-късно значението се разширява и включва всички, които

проектират и строят сложни конструкции и машини. Така че „инженер“ буквално означава човек с изобретателен ум, който има компетентностите да проектира, създава и управлява технологии и механизми.

В контекста на обучението на специалисти за всички морски професии, ролята на инженерните компетентности е все по-важна както за механиците, така и за навигаторите. Значението на инженерните компетентности е първостепенно в различни аспекти на морската професия, включително:

- Техническа експлоатация на кораба – познаване на корабните системи, управление на енергийните и механичните инсталации.

- Автоматизация и дигитализация – работа със съвременни навигационни и комуникационни системи, както и използването на автономни технологии.

- Безопасност и устойчивост – управление на рисковете, свързани с експлоатацията на кораби, и прилагане на мерки за опазване на околната среда.

Инженерните компетенции се считат за ключови компетенции в контекста на висшето образование и професионалната подготовка в морската индустрия. Те включват:

- Аналитично мислене и проблемно ориентиран подход – способност за диагностициране на технически неизправности и вземане на информирани решения.

- Интердисциплинарни знания – интеграция на инженерни, навигационни и управленски знания за ефективно управление на корабните операции.

- Цифрови умения и адаптивност – работа с усъвършенствани технологии, включително, автоматизирани системи за управление на механизми и процеси.

За да се гарантира адекватната инженерна подготовка на всички морски специалности и в съответствие с европейските стратегии за развитие на висшето морско образование, днес акцентът се поставя върху: актуализиране на учебните програми в морските академии чрез въвеждане на инженерни дисциплини, използване на симулатори и виртуална реалност за практическо обучение и сътрудничество с индустрията за придобиване на практически опит чрез стажове и курсове.

Инженерните компетентности – обучителни модели за иновативно интегриране в програмите за обучение по морските дисциплини

Всички съвременните програми по света съчетават навигационното обучение с изграждане на инженерни компетентности (ЕС, 2020; IMO, 2017; Lloyd's Register, 2020; MTS, 2019). Добрите практики са много, в настоящата публикация се представят три от най-успешните световни примери, както и личен професионален опит.

Пример за интегрирано обучение за развитие на инженерни компетентности за навигатори е програмата на World Maritime University (WMU) в Малмьо, Швеция, наречена Maritime Education and Training (MET). WMU предлага програми, които комбинират морска навигация, корабни технологии и инженерни науки. Студентите получават мултидисциплинарна подготовка, която включва:

Корабни енергийни системи – технически познания за двигатели, навигационно оборудване и автоматизация.

Морска електроника и комуникации – инженерни умения за управление на навигационни системи (ECDIS, радарни и GPS технологии).

Симулаторни тренировки – използване на виртуални симулатори за развитие на практическите инженерни умения при навигация.

Инженеринг и безопасност – управление на корабни системи и технологии за превенция на инциденти.

В някои курсове, като Maritime Safety & Environmental Administration, студентите работят по реални инженерни казуси, свързани с енергийна ефективност, устойчиво корабоплаване и автоматизация на процесите. Този тип обучение е добър пример за комбиниране на навигационни и инженерни компетентности – подготвя морските офицери не само да управляват кораби, но и да разбират сложни инженерни системи, с които работят ежедневно.

Друг пример за интегрирана програма за развитие на инженерни компетентности във всички морски специалности е тази, която се предлага от Massachusetts Maritime Academy (ММА) в САЩ. Програмата залага на:

Мултидисциплинарност - обединява дисциплини от областта на морската навигация, морската техника, корабостроенето и управлението на корабни системи. Студентите се запознават с техническите, оперативните и управленските аспекти на морската индустрия.

Интегрирано обучение - комбинацията от теоретични лекции, лабораторни упражнения, симулационни тренировки и практически стажове на борда на корабите осигурява на

студентите пълна подготовка. Този подход гарантира, че те не само придобиват задълбочени инженерни знания, но и ги прилагат на практика в реални ситуации.

Фокус върху инженерните компетентности - Програмата включва специализирани курсове по морски енергийни системи, корабни двигатели, електроника, автоматизация, навигационни технологии и системи за безопасност. Това позволява на студентите да развият техническата си грамотност и да станат компетентни в управлението на сложни корабни системи.

Подготовка за различни морски специалности- чрез мултидисциплинарния си подход, програмата подготвя професионалисти за различни области – от капитани и инженери до специалисти по корабна сигурност и логистика. Така се осигурява цялостно развитие на инженерните компетентности, необходими за успешна кариера в морската индустрия.

Интересен успешен модел е и програмата, предлагана от Korea Maritime and Ocean University (KMOU) в Пусан, Южна Корея, която също залага на мултидисциплинарност и развитие на интегрирани инженерни компетентности с практическо обучение в следните области:

Морски инженеринг: Курсове по корабостроене, морски енергийни системи, електроника и автоматизация на корабни системи.

Навигационни технологии: Обучение по модерни навигационни системи, комуникационни технологии и симулаторни тренировки, които развиват умения за работа с високотехнологични устройства.

Морска безопасност и управление: Курсове, насочени към управлението на комплексни корабни операции, мерки за безопасност и оперативно планиране.

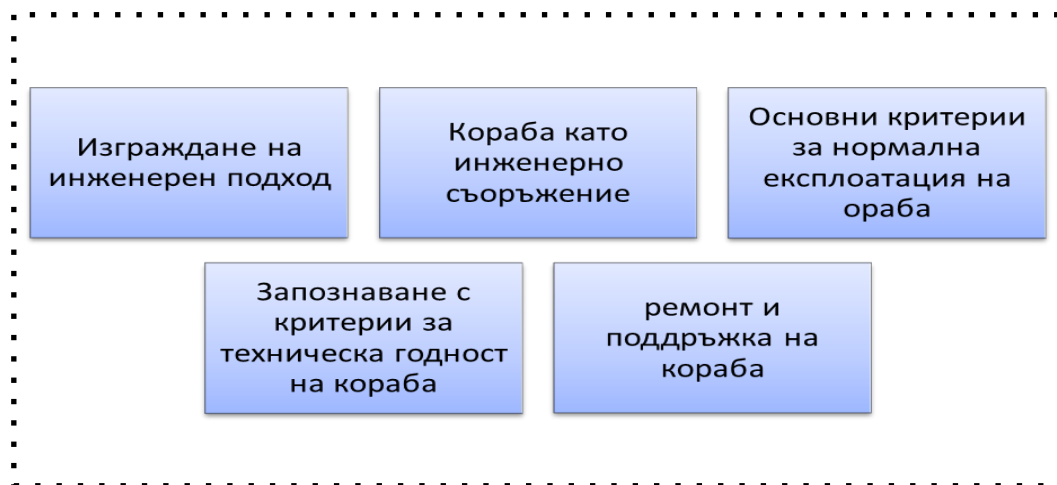
Студентите преминават и сериозна практическа подготовка чрез лабораторни упражнения, симулационни тренировки и практически стажове на борда на корабите, което им дава възможност да приложат теоретичните знания

в реални условия и да развият практически умения в управлението на сложни морски системи. Тази интегрирана програма демонстрира как чрез съчетаване на техническо знание и практическо приложение се изграждат комплексни инженерни компетентности, необходими за успешна кариера във всички аспекти на морската индустрия.

Професионалната убеденост за първостепенната необходимост от развитието на инженерните компетентности за всички морски професии е намерила своята изява в развитието на програма по следните технически дисциплини за навигатори в ВВМУ, като например техническа механика, теория и устройство на кораба, осигуряване на мореходността на кораба и др.

Заклучение

В проучване на Американския институт за кариерно развитие (US Career Institute), сред 65-те професии, които няма да изчезнат са гражданското инженерство (civil engineering - на 28-мо място) и транспортното инженерство (transportation engineers – на 29-то място) (US Career Institute, 2023). Защо имаме нужда от инженерните компетентности, включително и на море, повече от всякога? Инженерните знания и умения са от съществено значение за ефективното и безопасно изпълнение на навигационните задачи. С оглед на нарастващата роля на технологиите в морската индустрия, е необходимо тяхното устойчиво интегриране в подготовката на морските кадри на всички нива и специалности. Разбира се, наложително е адаптирането на учебните програми в посока използване на съвременни обучителни технологии и създаване на партньорства с индустрията, но преподаването на класическите инженерни компетентности за всички морски специалности си остава социално значим императив. На Фиг.1 са представени приоритетни насоки в инженерното обучение на корабни навигатори.



Фиг. 1. Приоритетни насоки в инженерното обучение на корабни навигатори

Литература

1. European Commission. (2020). The European Skills Agenda for Sustainable Competitiveness, Social Fairness and Resilience.
2. IMO (2017). *International Convention on Standards of Training, Certification and Watchkeeping for Seafarers* (STCW).
3. Lloyd's Register. (2020). Future Skills Report: Competency Framework for the Maritime Industry.
4. Marine Technology Society. (2019). *Advances in Maritime Training and Education*.
5. Stopford, M. (2009). *Maritime Economics*. Routledge.
6. UNESCO. (2021). *Engineering for Sustainable Development: Delivering on the Sustainable Development Goals*.
7. Career Institute (2023). *Which Jobs Are Safest from AI and Automation?*,

<https://www.uscareerinstitute.edu/blog/65-jobs-with-the-lowest-risk-of-automation-by-ai-and-robots>, 2023.

Благодарности

Благодаря за подкрепата на НТС Варна. Специална благодарност на инж. Здравка Иванова и инж. Иван Иванов от гр. Бургас за вдъхновяващия професионализъм.

доц. Петър Ванков
ВВМУ "Н. Й. Вапцаров"
Катедра корабоводене
Адрес гр. Варна, ул. Васил Друмев 73
е-mail: p.vankov@nvna.eu
p.vankov@naval-acad.bg



БИОЛОГИЧЕН ПРЕПАРАТ НА ОСНОВАТА НА *BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS* M ЗА РАСТИТЕЛНА ЗАЩИТА

Йорданка Гайтанска, Росица Денкова-Костова

BIOLOGICAL PREPARATION BASED ON *BACILLUS AMYLOLIQUEFACIENS* M FOR PLANT PROTECTION

Yordanka Gaytanska, Rositsa Denkova-Kostova

ABSTRACT: Biological preparations based on natural strains of microorganisms with growth-stimulating, fungicidal, immunomodulatory activity and protection of plant species from environmental stress factors are promising for practical application. Liquid and dry spore preparations for use in plant breeding have been obtained on the basis of the strains *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ and *Bacillus amyloliquefaciens* M isolated from mineral waters and spontaneously coagulated pasteurized milk, and identified by molecular genetic studies to species level. The influence of *Bacillus amyloliquefaciens* M in the form of a liquid and dry spore preparation on the growth of tomatoes of the "Pink Heart" variety (*Solanum lycopersicum* L.) and fruit trees (cherry *Prunus avium*) was studied. The preparations obtained from *Bacillus amyloliquefaciens* M have been applied in the preparation of tomato seedlings "Pink Heart" (*Solanum lycopersicum* L.) and spraying of fruit trees (cherries *Prunus avium*). The liquid spore preparation of *Bacillus amyloliquefaciens* M was used for soil and seed treatment of tomatoes "Pink Heart", as well as for their spraying on the 14th and 21st days, and the rehydrated dry spore preparation was used for three-time spraying of cherry fruit trees. It has been shown that the preparations must contain a high concentration of *Bacillus amyloliquefaciens* M spores - over 10^6 - 10^8 cfu/cm³, to achieve effective biocontrol. In addition, due to the active metabolism of *Bacillus amyloliquefaciens* M, the growth of tomato plants occurs in a shorter time with more leaf mass. In unsprayed fruit cherry trees, leaf spots and curling are observed, while they are absent in triple-sprayed cherry trees; the sprayed trees are protected from brown rot of fruits. *Bacillus amyloliquefaciens* M is an effective biological agent for plant protection.

Keywords: *Bacillus amyloliquefaciens*, *Heyndrickxia coagulans*, tomatoes, plant protection, fruit trees, cherry.

Въведение

Понастоящем се търсят нови, ефективни и екологично безопасни средства за поддържане на продуктивността и устойчивостта на растенията. Перспективни за практическо приложение са биологичните препарати на основата на природни щамове микроорганизми със стимулираща растежа, фунгицидна, имуномодулираща активност и опазване на растителните видове от стресовите фактори на околната среда. Като най-привлекателни обекти за промишлено производство на препарати за биоконтрол в растениевъдството се използват представителите на род *Bacillus* и род *Heyndrickxia*. Използването на щамове от тези родове подобрява хигиенното състояние на почвата, намалява токсичното въздействие на ксенобиотиците върху растителните видове,

което на свой ред благоприятства получаването на по-чисти продукти (Chourdary et al., 2009). Много от изследванията са свързани със селекция на щамове и определяне на тяхната антигъбна и антибактериална активност. Малко изследвания са свързани с влиянието на щамове от род *Bacillus* и род *Heyndrickxia* върху селскостопанските култури и овощните дръвчета (Radhakrishnan et al., 2016).

За предотвратяване и лечение на болести по плодове и зеленчуци се използват главно химически бактерициди/фунгициди. Интензивната им употреба, обаче, често води до развитие на резистентност при патогените, както и до замърсяване на околната среда, а техните остатъци по плодовете и зеленчуците вредят на здравето на потребителите (Huang et al., 2021). Контролът на болестите върху плодовете и зеленчуците, посредством използването на биопрепарати, се използва все по-широко

като алтернативен и щадящ околната среда подход. Активните съставки на микробните биопестициди са микроорганизми като плесенни гъби, бактерии, вируси, протозои или водорасли, притежаващи широк спектър на действие и по-висока селективност само към един целеви вредител (Kovach, 2001).

Болестите по растенията продължават да бъдат основен ограничаващ фактор в селскостопанското производство. Доматът (*Solanum lycopersicum* L.) е подложен на редица заболявания, причинени от различни патогенни микроорганизми, присъстващи в неговата среда и в почвената ризосфера (Raaijmakers et al., 2009). Ранната болест при домати, причинена от *A. solani*, е една от най-сериозните по тях, водеща до тежки икономически загуби в размер на 70–80% в добива (Ali et al., 2017). Благоприятните условия за появата и включват топла и постоянна влажна среда, която може да се дължи на чести валежи или всякакви напоителни системи (Sahu et al., 2020).

В стратегиите за биологичен контрол използването на бактерии, принадлежащи към род *Bacillus* и род *Heyndrickxia*, се счита за една от интригуващите опции (Lu et al., 2022). Характеристиките, които правят род *Bacillus* и род *Heyndrickxia* подходящи за промишлено приложение, което важи за по-голямата част от неговите видове, са, че те са общопризнати като безопасни (GRAS), тяхната устойчивост към стресови фактори в околната среда, генетична стабилност и способността да образуват ендоспори (Hashem et al., 2019). Три от най-широко използваните видове от род *Bacillus*, като препарати за биологичен контрол, са *B. amyloliquefaciens*, *B. subtilis* и *B. velezensis*.

Bacillus amyloliquefaciens и *Heyndrickxia coagulans* са бактерии, притежаващи широкоспектрна антимикробна активност. Li et al. (2023) установяват, че стерилният ферментационен бульон на *B. amyloliquefaciens* може да индуцира експресията на серия от гени, включени в защитната регулация на пипера и да повиши устойчивостта му към болести (Zhang et al., 2024). Бактериалното увяхване на домати (BWT) е системно съдово заболяване на растенията, причинено от *Ralstonia solanacearum* (Yabuuchi et al., 1995), пренасян от почвата растителен бактериален патоген, известен със своята смъртоносност, устойчивост, сложни подвидове, широк кръг гостоприемници и широко географско разпространение (Elphinstone, 2005). Щамът *Bacillus amyloliquefaciens* QL-18 може ефективно да

намали честотата на бактериалното увяхване на домати (BWT) при парникови условия (Wei et al., 2011). *B. methylotrophicus* NKG-1 инхибира растежа на доматиената плесенна болест, причинена от *Botrytis cinerea*, с до 60%. Обработка с бактериална суспензия от *B. velezensis* FZB42 срещу *X. oryzae* pv. *oryzae* и *X. oryzae* pv. *Oryzicola* показва инхибиращ ефект, вследствие продуцирането на антибиотиците дифицидин и бацилизин (Ge et al 2016). Тези съединения успешно регулират гените, свързани с патогенността, клетъчното делене и образуването на клетъчна стена при патогените (Wu et al., 2015).

Бактериоцините са белтъчни вещества с антимикробно действие срещу други бактерии или понякога срещу видове, тясно свързани с щамовете продуценти (Venugopal, et al., 2011). Те обикновено атакуват бактериалната клетъчна стена, като индуцират образуването на пори, или инхибират биосинтезата и (Collins et al., 2017). Наскоро беше открит лактококцин Lcn972, нов бактериоцин от клас II, продуциран от *B. velezensis* HN-Q-8, който се характеризира с ясно изразен инхибиторен ефект срещу *E. coli*. Този бактериоцин потиска развитието (минимална инхибираща концентрация 10,58 µg/mL) на *Streptomyces scabies*, който причинява често срещаното заболяване краста по картофите (Zhao et al., 2022).

Освен антагонистичния механизъм, който притежават видовете от род *Bacillus* и род *Heyndrickxia*, тези микроорганизми могат да бъдат ключов фактор в стимулирането на растежа на растенията чрез засилване на биосинтезата на растителни хормони (гиберелинова киселина (GA3) и индол-3-оцетна киселина (IAA)), които имат тясна връзка с наличие на хранителни вещества за растенията (Chen et al., 2007). Когато спорови или клетъчни суспензии на *B. subtilis* OTPB1 се прилагат върху доматиени семена в пластмасова саксия, това значително подобрява растежа на издънките и корените, жизнеността на разсада и площта на листата на доматиеното растение. По-високи нива на стимулиращи растежа на растенията хормони (GA3 и IAA) и ензими, свързани със защитата (пероксидаза (PO), полифенол оксидаза (PPO) и супероксид дисмутаза) са открити в третираните растения в сравнение с нетретираните растения (Shafi et al., 2017). Jiang и др. осъществяват скрининг на сто бактериални щамове по отношение на техните антагонистични и стимулиращи растежа активности и откриват, че *B. amyloliquefaciens* 54,

значително увеличава растежа на растенията чрез повишаване съдържанието на азот, фосфор, калий и хлорофил в растенията. Също така повишава и резистентността на тикви срещу бактериални петна по плодовете чрез активиране и експресия на свързания със защитата ген PR1 и натрупване на H_2O_2 в растителните тъкани (Jiang et al., 2015).

Настоящата работа е посветена на получаване на сухи спорови препарати на *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ и *Bacillus amyloliquefaciens* M. Изследване на влиянието на *Bacillus amyloliquefaciens* M под формата на течен и сух биологичен препарат върху растежа на домати от сорт „Розово сърце“ (*Solanum lycopersicum* L.) и овощни дръвчета (череша).

Материали и методи

1. Микроорганизми

В работата са използвани три щама: *Bacillus amyloliquefaciens* M от род *Bacillus* и *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ от род *Heyndrickxia*.

2. Спорови биопрепарати от *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ и *Bacillus amyloliquefaciens* M за растителна защита срещу фитопатогенни плесенни гъби по домати (*Solanum lycopersicum* L.)

Проведено е култивиране за получаване на течен споров концентрат в колби на клатачка на *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ и *Bacillus amyloliquefaciens* M. Култивирането е осъществено в ереленмайерови колби от 500 cm³ със 100 cm³ хранителна среда МПБ (месопептонен бульон), дълбочинно чрез аерация на ротационна клатачен апарат (220 min⁻¹), при температура 37°C за 24 ч. Посевът е осъществен с 1% (v/v) 18-часов вегетативен посевен материал.

Една част от получената културална среда е използвана като течен споров биопрепарат срещу фитопатогенни плесени, а друга част от нея е подложена на сушене.

3. Получаване на сух споров концентрат

Щамовете от род *Bacillus* и род *Heyndrickxia* са инокулирани в течна хранителна среда, МПБ, за 24 h при температура 37°C за получаване на културална среда. Културалната среда е подложена на топлинна обработка при 80°C за 20 min за унищожаване на

вегетативните клетки. Определена е концентрацията на жизнеспособни клетки и спори преди процеса на сушене чрез повърхностен посев върху твърда хранителна среда МПА (месопептонен агар) и инкубиране при температура 37°C за 24 h. Сушенето на щамовете е проведено във вихрова сушилня при температура 40°C за 24 h до получаване на суха субстанция. Преди сушенето в 200 cm³ от културалната среда на всеки шам са добавени по 80 g микрокристална целулоза като крипротекторна среда. Определена е концентрацията на жизнеспособни клетки и спори след процеса на сушене чрез претегляне на 1g сухо вещество, рехидратиране с 10 cm³ 0.5% разтвор на NaCl, повърхностен посев върху твърда хранителна среда МПА и инкубиране при температура 37°C за 24 h.

От сухия препарат се приготвя разтвор с вода с крайна концентрация 10⁶-10⁸ cfu/cm³ и с него се пръскат трикратно дръвчетата от череша (*Prunus avium*).

4. Изследване на въздействието на концентрат от спори върху пъкълването и растежа на растения (домати (*Solanum lycopersicum* L.)).

Проследена е височината на стъблата и появата на плесенни фитопатогени, както и видими признаци на заболяване.

За целите на експеримента са подбрани български домати сорт „Розово сърце“ (*Solanum lycopersicum* L.), които са отглеждани 21 дни в лабораторни условия. Направени са 8 разсада в саксии, както следва:

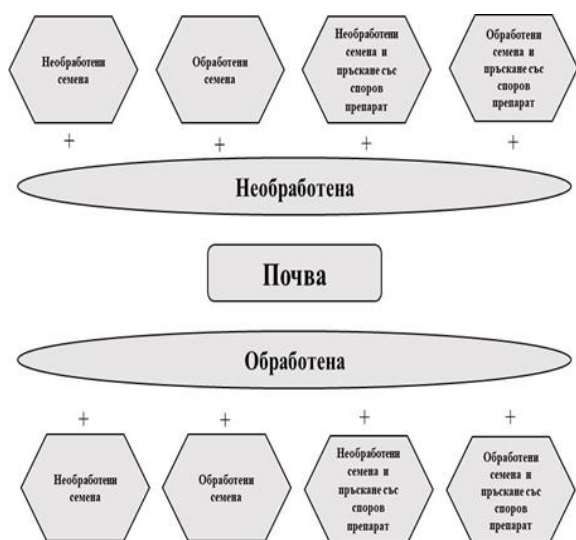
Вариант	Почва	Семена	Пръскане
1.	Необработена	Необработени	Не
2.	Необработена	Обработени	Не
3.	Необработена	Необработени	Да
4.	Необработена	Обработени	Да
5.	Обработена	Необработени	Не
6.	Обработена	Обработени	Не
7.	Обработена	Необработени	Да
8.	Обработена	Обработени	Да

*обработена почва - почвата е обработена със суспензия, която представлява разтвор на 1 cm³ културална среда на шам *Bacillus amyloliquefaciens* M (концентрация 6.10¹⁰ cfu/cm³) в 2 cm³ питейна вода.

обработени семена – получени са чрез накисване в споровата суспензия от културална среда на шам *Bacillus amyloliquefaciens* M (концентрация 6.10¹⁰ cfu/cm³) за 10 min, преди посяването им в почвата.

пръскане - на ден 14^{ти} и ден 21^{ви} е приготвена суспензия от свежа културална среда на щам *Bacillus amyloliquefaciens* M (концентрация 6.10^{10} cfu/cm³), с която са напръскани доматените разсади. Суспензията е в съотношение 2:100 - 2 cm³ бактериална културална среда на щам *Bacillus amyloliquefaciens* M и 100 cm³ вода.

На фиг. 1 е представена схемата на опита.



Фиг. 1. Схема на експеримента за изследване на въздействието на концентрат от спори върху пъкълването и растежа на растения (домати)

След посяване се полива с питейна вода.

5. Изследване на въздействието на сух концентрат от спори върху овощни дръвчета (череша *Prunus avium*).

За целите на експеримента са подбрани сорт череша "Тракийска хрущялка". Черешовите растения се пръскат със споров концентрат на щам *Bacillus amyloliquefaciens* M, с концентрация над 10^6 - 10^8 cfu/cm³, три пъти: преди разпукването на пъпките, по време на цъфтеж и след цъфтежа, за да се предпазят растящите плодове. Наблюдава се изменението на листата на растенията и здравината на зрелите череша (*Prunus avium*).

6. Статистически анализ

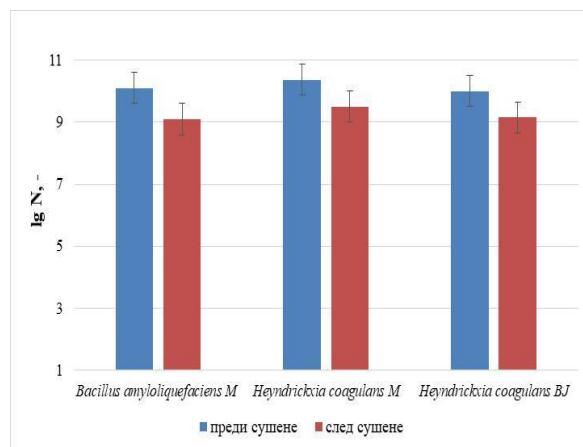
Данните от трикратно повторените експерименти са обработени с помощта на програмните продукти MS Office Excel 2013, като са използвани статистически функции за опреде-

ляне на стандартното отклонение и максималната грешка на оценката при нива на значимост $\alpha < 0,05$.

Резултати и обсъждане

1. Получаване на сухи концентрати от спори на *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ и *Bacillus amyloliquefaciens* M

В серия от опити е определена концентрацията на вегетативни клетки и спори на *Heyndrickxia coagulans* M, *Heyndrickxia coagulans* BJ и *Bacillus amyloliquefaciens* M преди процеса на сушене (Фиг. 2). И трите щама са с приблизително еднаква концентрация на жизнеспособни клетки - 10^{10} cfu/cm³. След сушенето и при трите щама се наблюдава незначителна редукция в броя жизнеспособни клетки и спори. За трите щама се установят концентрации около 10^9 cfu/g (Фиг. 2).



Фиг. 2. Концентрация на жизнеспособни клетки и спори преди и след процеса на сушене на щамове от род *Bacillus* и род *Heyndrickxia*.

2. Биопрепарати за растителна защита.

2.1. Течен концентрат от спори

В процеса на своето развитие щамовете от род *Bacillus* и род *Heyndrickxia* продуцират комплекс от вторични метаболити, притежаващи антимикробна активност. От значение е да се определи фитотоксичното действие на тези метаболити при растенията домати, при обработка на семената, обработка на стebelата и листата в процеса на растеж. Проведено е изследване за установяване механизма за биоконтрол на щам *Bacillus amyloliquefaciens* M срещу фитопатогени по домати от сорт „Розово сърце“ (*Solanum lycopersicum* L.).

Проследена е способността на щам *Bacillus amyloliquefaciens* М за предотвратяване на нежелани болести, както и активността му за насърчаване растежа на растенията.

В лабораторни условия, при прилагането на културална среда на *Bacillus amyloliquefaciens* М за обработка на почвата и/или семената на домати и споров концентрат за пръскане на покълналите домати, се наблюдава увеличаване на височина на растенията (Табл. 1, Фиг. 3, Фиг. 4а, б). Установени са увеличен диаме-

тър на стъблото и ширина на короната в сравнение с контролата след пръскане с ферментационен бульон.

Оценена е и способността за предотвратяване на болести по домати. При контролните листа се наблюдава леко пожълтяване, а при третираните с бактериалната суспензия листа не са установени некротични петна. Културалната среда на *Bacillus amyloliquefaciens* М е ефективен при контролиране болестите по домати при лабораторни условия.

Таблица 1. Височина на покълналите домати растения през различните дни.

		Ден 7	Ден 14	Ден 21
Необработена почва +	Неообработени семена (Контрола)	4.06 ± 0.42	7.50 ± 0.17	11.20 ± 0.16
	Обработени семена	5.44 ± 0.44	9.30 ± 0.16	15.2 ± 0.16
	Неообработени семена + пръскане със споров препарат	5.53 ± 0.41	7.33 ± 0.28	13.3 ± 0.44
	Обработени семена + пръскане със споров препарат	6.20 ± 0.21	9.30 ± 0.24	18.26 ± 0.21
Обработена почва +	Неообработени семена	4.36 ± 0.28	8.10 ± 0.21	12.80 ± 0.16
	Обработени семена	4.86 ± 0.26	11.70 ± 0.25	17.36 ± 0.28
	Неообработени семена + пръскане със споров препарат	5.50 ± 0.32	9.03 ± 0.12	14.46 ± 0.36
	Обработени семена + пръскане със споров препарат	6.53 ± 0.38	14.73 ± 0.12	20.96 ± 0.12



Фиг. 3. Растения домати от сорт „Розово сърце“ – необработена почва с необработени семена и обработена почва с необработени семена, пръскани на 14^{ти} ден и 21^{ви} ден

Наблюдава се по-голяма прогресия във височината при растенията, третиран допълнително със спорова суспензия на ден 14^{ти} и 21^{ви}. Листната маса е значително повече и листата им са видимо по свежи и с по-плътен цвят. При контролните проби се забелязва увяхналост, както и по-бавен растеж. Стъблата им са с най-ниски измерени стойности, а на 14^{ти} ден може да се наблюдават с невъоръжено око и

първите признаци на разболяване при контролните листа (Фиг. 2). Обработените със споровата суспензия семена не показват видими признаци на заболяване дори на 21-вия ден от експеримента (Фиг. 4б).



Фиг. 4а. Растения домати от сорт „Розово сърце“ – необработена почва с необработени семена и необработена почва с обработени семена



Фиг. 46. Растения домати от сорт „Розово сърце“ – обработена почва с обработени семена без пръскане и обработена почва с обработени семена и пръскане на 14^{ти} ден и 21^{ви} ден

2.2. Сух концентрат от спори

Най-срещаните заболявания при черешите са черешовите листни петна, както и къдравостта, при които настъпва обезлистване. Това на свой ред отслабва дървото и намаля качеството на продукцията.

Друга по типична болест е ранното кафяво гниене, което засяга цветовете, стъблата и в последствие и плодовете на растенията. Причинява се от плесенната гъба *Monilia laxa*, която се размножава изключително бързо и достига до епидемиологични размери. Първите симптоми на заболелите дръвчета се появяват при цъфтежа. Заразените цветове покафеняват и често отпадат от дървото, а в последствие се появяват малки кафяви петна по плодовете.

На Фиг. 5 а, б. са показани пръскани и непръскани дръвчета череши (*Prunus avium*). Ясно се вижда, че при непръсканите дръвчета се наблюдават листни петна и къдравост, които отсъстват при пръсканите трикратно дръвчета череши. Освен това пръсканите дръвчета са с предпазени от кафяво гниене плодове.



Фиг. 5а) Необработени дръвчета от череши *Prunus avium* – наблюдават се листни петна и къдравост



Фиг. 5б) Обработени трикратно дръвчета череши *Prunus avium*

Заклучение

В резултат на определянето на ръст-стимулиращата активност на *Bacillus amyloliquefaciens* М е установено, че при обработка на семената с културална среда се стимулира развитието на доматените растения от сорт „Розово сърце“ (*Solanum lycopersicum* L.). При обработена почва стеблата на растенията от обработени семена са 5 пъти по-дълги. Показано е, че за предпазване на селскостопанските култури от гъбни и бактериални болести е необходима прединтентна обработка на семената.

Установено е, че трикратното пръскане на дръвчетата череши (*Prunus avium*) (преди разпукването на пъпките, по време на цъфтеж и след цъфтежа) ги предпазват от черешови листни петна и къдравост и обезпечават опазване на плодовете.

Литература

1. Ali, M.W., Kim, I.D., Bilal, S., et al. (2017) Effects of bacterial fermentation on the biochemical constituents and antioxidant potential of fermented and unfermented soybeans using probiotic *Bacillus subtilis* (KCTC 13241). *Molecules*, 22(12), 2200.
2. Chen, X. H., Koumoutsis, A., Scholz, R., et al. (2007) Comparative analysis of the complete genome sequence of the plant growth-promoting bacterium *Bacillus amyloliquefaciens* FZB42. *Nature biotechnology*, 25(9), 1007-1014.
3. Choudhary, D.K., Johri, B. N., et al. (2009) Interactions of *Bacillus* spp. and plants—with special reference to induced systemic resistance (ISR). *Microbiological research*, 164(5), 493-513.
4. Collins, F. W., O'Connor, P.M., O'Sullivan, O. et al. (2017) Bacteriocin Gene-Trait matching across

the complete *Lactobacillus* Pan-genome. *Scientific Reports*, 7(1), 3481.

5. Elphinstone, J. G. (2005). The current bacterial wilt situation: A global overview.

6. Ge, B., Liu, B., Nwet, T. T., et al. (2016). *Bacillus methylothrophicus* strain NKG-1, isolated from Changbai Mountain, China, has potential applications as a biofertilizer or biocontrol agent. *PloS one*, 11(11), e0166079.

7. Hashem, A., Tabassum, B., Abd_Allah, E.F. (2019). *Bacillus subtilis*: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress. *Saudi journal of biological sciences*, 26(6), 1291-1297.

8. Huang, B., Jia, H., Han, X., et al. (2021) Effects of biocontrol *Bacillus* and fermentation bacteria additions on the microbial community, functions and antibiotic resistance genes of prickly ash seed oil meal-biochar compost. *Bioresource Technology*, 340, 125668.

9. Jiang, C.H., Wu, F., Yu, Z., et al. (2015) Study on screening and antagonistic mechanisms of *Bacillus amyloliquefaciens* 54 against bacterial fruit blotch (BFB) caused by *Acidovorax avenae* subsp. *citrulli*. *Microbiological research*, 170, 95-104.

10. Kovacs, H., Comfort, D., Lord, M., et al. (2001) NMR studies of the sporulation protein SpoIIAA: Implications for the regulation of the transcription factor σF in *Bacillus subtilis*. *Journal of Biomolecular NMR*, 19, 293-304.

11. Kruijt, M., Tran, H., Raaijmakers, J.M. (2009) Functional, genetic and chemical characterization of biosurfactants produced by plant growth-promoting *Pseudomonas putida* 267. *Journal of applied microbiology*, 107(2), 546-556.

12. Li, Y., Zhang, X., He, K., et al. (2023) Isolation and identification of *Bacillus subtilis* LY-1 and its antifungal and growth-promoting effects. *Plants*, 12(24), 4158.

13. Lu, Y., Zhang, Y., Zhang, P., et al. (2022) Effects of dietary supplementation with *Bacillus subtilis* on immune, antioxidant, and histopathological parameters of *Carassius auratus gibelio* juveniles exposed to acute saline-alkaline conditions. *Aquaculture International*, 30(5), 2295-2310.

14. Radhakrishnan, R., Hashem, A., Abd_Allah, E.F. (2017) *Bacillus*: A biological tool for crop improvement through bio-molecular changes in adverse environments. *Frontiers in physiology*, 8, 667.

15. Raaijmakers, J. M., Paulitz, T. C., Steinberg, C., Alabouvette, C., & Moënné-Loccoz, Y. (2009). The rhizosphere: a playground and battlefield for soilborne pathogens and beneficial microorganisms.

16. Sahu, P.K., Singh, S., Gupta, A. R., et al. (2020) Endophytic bacilli from medicinal-aromatic perennial Holy basil (*Ocimum tenuiflorum* L.) modulate plant growth promotion and induced systemic resistance against *Rhizoctonia solani* in rice (*Oryza sativa* L.). *Biological control*, 150, 104353.

17. Shafi, J., Tian, H., Ji, M. (2017) *Bacillus* species as versatile weapons for plant pathogens: a review. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 31(3), 446-459.

18. Venugopal, H., Edwards, P. J., Schwalbe, M., et al. (2011) Structural, dynamic, and chemical characterization of a novel S-glycosylated bacteriocin. *Biochemistry*, 50(14), 2748-2755.

19. Wei, Z., Yang, X., Yin, S., et al. (2011) Efficacy of *Bacillus*-fortified organic fertiliser in controlling bacterial wilt of tomato in the field. *Applied soil ecology*, 48(2), 152-159.

20. Wu, L., Wu, H., Chen, L., et al. (2015) Difficidin and bacilysin from *Bacillus amyloliquefaciens* FZB42 have antibacterial activity against *Xanthomonas oryzae* rice pathogens. *Scientific reports*, 5(1), 12975.

21. Yabuuchi, E., Kosako, Y., Yano, I., et al. (1995) Transfer of two *Burkholderia* and an *Alcaligenes* species to *Ralstonia* gen. nov.: proposal of *Ralstonia pickettii* (Ralston, Palleroni and Doudoroff 1973) comb. nov., *Ralstonia solanacearum* (Smith 1896) comb. nov. and *Ralstonia eutropha* (Davis 1969) comb. nov. *Microbiology and immunology*, 39(11), 897-904.

22. Zhang, X., Yue, Q., Xin, Y., et al. (2024) The biocontrol potentiality of *Bacillus amyloliquefaciens* against postharvest soft rot of tomatoes and insights into the underlying mechanisms. *Postharvest Biology and Technology*, 214, 112983.

23. Zhao, J., Zhou, Z., Bai, X., et al. (2022) A novel of new class II bacteriocin from *Bacillus velezensis* HN-Q-8 and its antibacterial activity on *Streptomyces scabies*. *Frontiers in Microbiology*, 13, 943232.

Йорданка Гайтанска,
Университет по хранителни технологии
гр. Пловдив,
y_gaytanska@uft-plovdiv.bg

Росица Денкова-Костова, PhD,
Университет по хранителни технологии
гр. Пловдив
rositsa_denkova@uft-plovdiv.bg



ЕДНОВРЕМЕННО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ЦИНК, КАДМИЙ, ОЛОВО И МЕД ВЪВ ВИНО ПОСРЕДСТВОМ АНОДНА ИНВЕРСИОННА ВОЛТАМПЕРОМЕТРИЯ

Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Чанд Паша

SIMULTANEOUS DETERMINATION OF ZINK, CADMIUM, LEAD AND COPPER IN WINE BY ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova, Chand Pasha

ABSTRACT: A simple and sensitive method for the simultaneous determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wine has been performed using anodic stripping voltammetry technique at a mercury-film electrode. Metal accumulation is achieved by holding the electrode potential at -1400 mV for 200 s followed by an anodic voltammetric stripping scan from -1400 to $+250$ mV, supporting electrolyte 0.1 N HNO_3 . The calibration plots are obtained for all four metals simultaneously in the ranges of 0.5 – 400 ppb for Cd(II) and Pb(II), as well as for Zn(II) and Cu(II) in the range of 0.5 – 500 ppb. The analysed samples showed concentration levels from 65.31 to 73.18 $\mu\text{g/L}$ Zn(II), from 1.57 to 5.87 $\mu\text{g/L}$ Cd(II), from 3.28 to 6.84 $\mu\text{g/L}$ Pb(II) and from 16.23 to 24.35 $\mu\text{g/L}$ Cu(II). With this method it is possible to quantify metals in simply and easy way without requiring sample preparation or other approaches to remove organic matter, making it an effective pollution control methodology.

Key words: Anodic stripping voltammetry, simultaneous determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wine

Introduction

Metals in wine can originate from natural and anthropogenic sources, having a significant impact on wine properties as well as on its storage. The chemical composition of wine includes ethanol, sugars, organic acids, tannins, metals, aromatic compounds and colorants [1]. This composition can be influenced by the preparation and storage of the wine, the grape variety and climatic factors [2]. Different grape varieties and different yeast strains produce different wines. Many wines are named after the regions where they are produced. Wine can also be made from other fruits - cherries, plums, apricots, wheat, etc. The word wine comes from the Greek word $\text{\text{Vino}}$, meaning wine and vine.

The analysis of certain elements in wines is important because of their toxicity in case of excessive consumption and also because of the effect they have on the organoleptic properties of wine [3]. Cd and Pb are known to be potentially toxic [3]. Cu is an essential trace element, but is toxic at high concentrations, which may increase during winemaking, grape growing and/or cellar processing [4]. Elements such as Fe, Cu and Mn play an important role in the oxidation and

stability of wine, affecting its organoleptic properties [3]. Daily consumption of wine in moderate amounts can contribute to the intake of important elements such as Zn.

The trace element content of wine depends on several factors, such as soil type, the ability of grapes to adsorb mineral substances from the soil, agrochemical treatment, environmental pollution, vinification processes (from fermentation reaction to addition of substances), winemaking equipment, wine storage and bottling [5, 6]. However, the application of pesticides, fungicides, and fertilizers containing Zn, Cd, Pb, and Cu leads to an increase in the amounts of these metals in wine [5, 7].

The International Organization of Vine and Wine (OIV) [8], Mercosur [9], and the Brazilian Health Regulatory Agency [10] allow 1000 , 1000 , and $10,000$ $\mu\text{g/L}$ Cu in wine; and OIV and Mercosur allow up to 10 $\mu\text{g/L}$ Cd and 5000 $\mu\text{g/L}$ Zn. The permissible concentrations of Pb are 150 and 300 $\mu\text{g/L}$ for OIV and Mercosur, respectively.

Several analytical methods have been reported for the determination of trace metals in environmental samples and foods. The most popular for simultaneous analyses of many elements are chromatography with electrochemical and

spectrometric detection [11, 12] and inductively coupled plasma-mass spectrometry [13-15], atomic absorption spectrometry [16]. These techniques are successfully used but they are tedious, expensive, time consuming and are not convenient for routine analyses of large sets of samples where rapid analysis is needed.

The use of anodic stripping voltammetry (ASV) has grown rapidly during the past few years. The increasing use of the technique is due to the ability to simultaneously determine several elements at concentration levels ranging down to the fractional parts per billion range with relatively inexpensive instrumentation. Due to its capacity to perform simultaneous multielement analysis and the ability to display the information on several ions at the same time, anodic stripping voltammetry (ASV) could offer an excellent alternative for simultaneous determination of heavy metal ions [17, 36]. The pre-electroplated mercury film electrode (MFE) generated from the solution of mercury salts by electroplating was found to be perfect to determine Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) simultaneously. Thus the analysis is more cost-effective, environmentally friendly and less toxic. The potential of ASV in multielement analysis for heavy metals has been demonstrated in the literature [17-36].

Experimental

Apparatus

Voltammograms are recorded using an Ekotest -VA (Ekoniks-Ekspert, RF) computer-controlled voltammetric analyzer connected to a three-electrode cell.



Fig. 1. The set for the measurements of the heavy metals in the laboratory and field conditions.

The electrode system is a three-in-one transducer designed as a single body electrochemical cell with a polycarbon indicator electrode, an auxiliary electrode and a reference electrode located in the same plane²³. The combination «3 in 1»

electrode is a whole voltammetric 3-electrode cell in a single body. All component electrodes (work, auxiliary and reference electrodes) are placed coplanarly on top of the sensor. MFE is generated from the solution of mercury salt by electroplating. The indicator electrode surface is regenerated by polishing it with an ashless paper filter wetted with ethanol. Voltammograms are recorded in an alternating-current mode with alternating voltage amplitude. The pH is measured using an Ekspert 001, model 3 (0.1) pH meter/potentiometer (Ekoniks-Ekspert, RF) with a glass electrode.

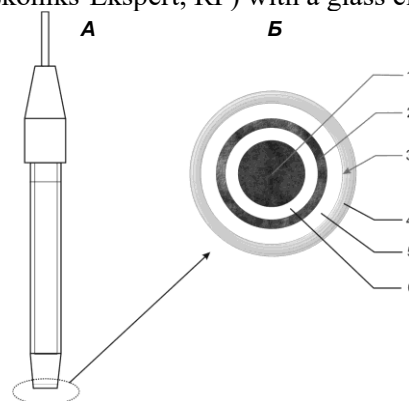


Fig. 2. «3 in 1» electrode (A) and working area (B)

- 1- polycarbon indicator electrode;
- 2- auxiliary pyrographite electrode;
- 3- silver chloride reference electrode;
- 4- glass body of the sensor;
- 5 and 6 – teflon isolated rings.

Reagents and Solutions

All chemicals (Merck, Germany, high purity >99 %) are of analytical-reagent grade and employed without further purification. Double-distilled water was used in the preparation of the various solutions. The following reagents were used: HNO_3 ; $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. A stock solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ at a concentration of 5 g L^{-1} ; a working solution of Hg^{2+} - 100 mg L^{-1} ; stock solutions of 1 g L^{-1} of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} . The working solutions of standard Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} solutions having concentrations 100-500 ppb were prepared with appropriate dilution.

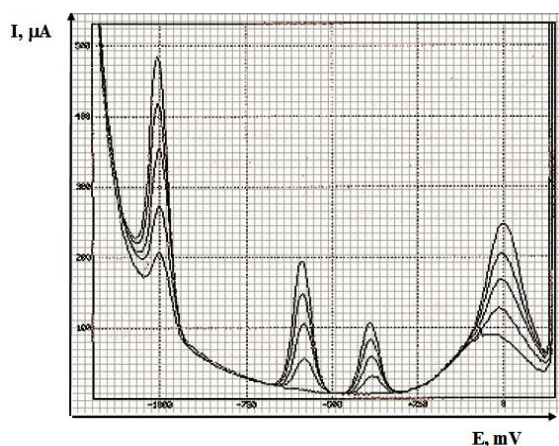


Fig. 3. Examples of measurement of zinc, cadmium, lead, copper with the complexes «Ecotest-VA- heavy metals». Standard additions of 100-500 ppb.

Table 1. Optimal conditions for voltammetric measurements using a three-in-one transducer.

Stage of analysis	Solution composition	Potential, working electrode, E_w , mV	The time of exposing, t_{exp} , s
1. Electrochemical cleaning of the electrode	0.1M HNO_3	+100	100
2. Formation of the mercury film	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 100 mg/l, 0.1M HNO_3	-600	200
3. Electrochemical pre-concentration of cadmium and zinc	0.1 M HNO_3	-600	200

Analytical procedure for wine samples. Wine samples were filtered. Then 1 mL wine sample was pipetted and transferred in glass vessel containing 25 mL 0.1M HNO_3 supporting electrolyte and 100 $\mu g/L$ Hg^{2+} solution to form a Hg-film during electrolysis (7-8 drops of 100 mg/L $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ were put in the vessel). The electrode was immersed into the solution and the analytes were pre-concentrated. The voltammograms were recorded. Calibration graphs: 1, 2, 3, 4, 5 mL of standard solutions of Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} (100 ppb) were added in the glass vessel containing 25 mL 0.1M HNO_3 supporting

electrolyte and 100 $\mu g/L$ Hg^{2+} solution and voltammograms were recorded at optimal conditions (Table 1). The concentrations were calculated by the equations of the calibration graphs. All measurements were carried out at room temperature and 5 duplicates.

Results and Discussion

To assess the risk of exposure to these toxic elements, an analysis of different types of wine was conducted and the data obtained were compared with the maximum permissible concentrations (MPC) of the respective samples.

Table 2. Determination of zinc(II) in wine samples

Wine samples	Zn(II) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Mavrud	65.31 ± 4.26	4,22
Traminer	73.18 ± 3.15	3,88

Table 3. Determination of cadmium(II) in wine samples

Wine samples	Cd(II) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Mavrud	5.87 ± 0.65	6,35
Traminer	1.57 ± 1.63	5,88

Table 4. Determination of lead(II) in wine samples

Wine samples	Pb(II) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Mavrud	6.84 ± 2.58	6,35
Traminer	3.28 ± 2.12	10,53

Table 5. Determination of copper(II) in wine samples

Wine samples	Cu(II) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Mavrud	24.35 ± 4.17	2,57
Traminer	16.23 ± 4.85	6,28

Number of determination $n=5$; t - Students t -value at 95% probability; S - standard deviation; $\bar{x}$ - an average.

Various factors such as the use of fertilizers, fungicides and storage can lead to the presence of zinc in wine. It is known that the presence of cadmium and lead in wine can be closely related to air pollution and the use of phytosanitary products. Additionally, wineries located near roads or industrial areas where emissions are intense are susceptible to cadmium and lead contamination. The presence of copper in the wine may be due to the application of fungicides containing Cu(II) that are used to control pests.

The developed method for simultaneous determination of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} in wine samples is characterized by good accuracy and reproducibility and wide concentration range.

The data obtained from the analyses show that the determined concentrations of Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Cu^{2+} are below the International permissible limits [37-39].

Conclusions

The simultaneous determination of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wine samples was performed by anodic stripping voltammetry using a mercury-film electrode. Under the optimal conditions alternating-current voltammograms were recorded and the concentrations were determined by calibration graph method. The results obtained show that the method offers advantages as easy sample pretreatment, good selectivity, sensitivity, reproducibility and linearity.

References

1. Ribereau-Gayon Y., Glories, A. Mauiean, D. Dubourdieu. Handbook of Enology, The Chemistry of Wine: Stabilization and Treatments, 2nd ed.; John Wiley & Sons: Chichester, UK, 2000.
2. Tariba B. Metals in Wine—Impact on Wine Quality and Health Outcomes. Biol Trace Elem Res, 2011.
3. Lara R.F., S. Cerutti, J.A. Salonia, R.A. Olsina, L.D. Martinez, 2005 “Trace Element Determination of Argentine Wines Using ETAAS and USN-ICP-OES” *Food Chemical Toxicology*, 43, p. 293.
4. Illuminati S., A. Annibaldi, C. Truzzi, C. Finale, G. Scarponi, 2013 “Square-Wave Anodic-Stripping Voltammetric Determination of Cd, Pb and Cu in Wine: Set-up and Optimization of Sample Pre-treatment and Instrumental Parameters” *Electrochimica Acta*, 104, p. 148.
5. Galani-Nikolakaki S., N. Kalithrakas-Kontos, A.A. Katsanos, 2002 “Trace Element Analysis of Cretan Wines and Wine Products” *Science Total Environment*, 285, p. 155.
6. Volpe M.G., F. La Cara, F. Volpe, A. De Mattia, V. Serino, F. Petitto, C. Zavalloni, F. Lemone, R. Pellecchia, P.P. De Prisco, 2009 “Heavy Metal Uptake in the Enological Food” *Chainise Food Chemistry*, 117, p.553.
7. Kment P., M. Mihaljevic, V. Ettler, O. Sebek, L. Strnad, L. Rohlova, 2005 “Differentiation of Czech Wines Using Multielement Composition—A Comparison With Vineyard Soil” *Food Chemistry*, 91, p. 157.
8. Organisation Internationale de la Vigne et du vin (OIV). International Code of Oenological Practices, Annex: Maximum Acceptable Limits; Issue 2015/01; OIV: Paris, France, 2015.
9. Mercosul. Resolução 45/1996 do GMC. Regulamento Vitivinícola do Mercosul. In Ibravin; Legislação Vitivinícola; Ibravin: Bento Gonçalves, Brazil, 2002.
10. Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento—MAPA. Portaria nº 229 de 25 de Outubro de 1988. Aprova Norma Referente à “Complementação dos Padrões de Identidade e Qualidade do Vinho”.
11. Nagaosa Y., T. Mizuyuki, 1995 “Determination of Cu(II) and Ni(II) as Chelates with Butyl Xanthate by Liquid Chromatography with Electrochemical and Spectrophotometric detection” 1995 *Analytica Chimica Acta*, 311, p. 225.
12. Mellah A., M. Amber, R. Solangi, N. Memon, R.A. Memon, M. Y.khuhawar, 2013 “Reversed-Phase Liquid Chromatographic Separation and Determination of Ni(II), Cu(II), Pd(II), and Ag(I) Using 2-Pyrrolicarboxaldehyde-4-phenylsemicarbazone as a Complexing Reagent” *Journal of Chemistry*, Article ID 84356, p. 5.
13. Landing W., M. Bizimis, P. Morton, 2010 “Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in Seawater Using High Resolution Magnetic Sector Inductively Coupled Mass Spectrometry (HR-ICP-MS)” *Analytica Chimica Acta*, 665, p. 200.
14. Nakatsuka S., K. Okamura, K. Norisuve, 2007 “Simultaneous Determination of Suspended Particulate Trace Metals (Co, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb) in Seawater with Small Volume Filtration Assisted by Microwave Digestion and Flow Injection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer. *Analytica Chimica Acta*, 594, p. 52.

15. Khan N., I. Jeong, I.M. Hwang, J.S. Kim, S.H. Choi, E.Y. Nho, J.Y. Choi, K.S. Park, K.S. Kim, 2014 "Analysis of Minor and Trace Elements in Milk and Yogurts by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS)" *Food Chemistry*, 147, p. 220.
16. Freschi G.P.G., F.M. Fortunato, C.D. Freschi, J.A.G. Neto, 2012 "Simultaneous and direct determination of As, Bi, Pb, Sb, and Se and Co, Cr, Cu, Fe, and Mn in Milk by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry" *Food Analytical Methods*, 5 (4), p. 861.
17. Ping J., Y. Wang, J. Wu, Y. Ying, 2014 "Development of an Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Disposable Bismuth Film Electrode and its Application for Stripping Analysis of Heavy Metals in Milk" *Food Chemistry*, 151, 65 (2014).
18. Shahbazi Y., F. Ahmady, F. Fakhari, 2016 "Voltammetric Determination of Pb, Cd, Zn, Cu and Se in Milk and Dairy Products Collected From Iran: An Emphasis on Permissible Limits and Risk Assessment of Exposure to Heavy Metals" *Food Chemistry*, 192, p. 1060.
19. De Oliveira M.F., A.A. Saacz, L.L. Okumura, A.P. Fernandes, M. De Morea, N.R. Stradiott, 2004 "Simultaneous Determination of Zinc, Copper, Lead, and Cadmium in Fuel Ethanol by Anodic Stripping Voltammetry Using a Glassy Carbon-mercury-film Electrode" *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, p. 135.
20. Zaitsev N.K., E.A. Osipova, E.B. Sviderskii, 2004 "Enhancing the Efficiency of Anodic Stripping Voltammetry in Systems Permitting a Change of the Solution Without Opening the Circuit" *Journal of Analytical Chemistry*, 59, p. 649.
21. Osipova E.A., N.K. Zaitsev, D.M. Fedulov, A.G. Dedov, 2004 "Study of the Discharge and Ionization of Lead in the Presence of Surfactants Using a System of Medium Exchange Without Circuit Interruption" *Moscow University Chemistry Bulletin*, 59, p. 38.
22. Osipova E.A., D.S. Shishmarev, N.K. Zaitsev, 2007 "Comparative Characterization of Two Techniques for Selenium(IV) Preconcentration on a Film Mercury Electrode With the Use of an Automated Solution Replacement System Without Circuit Disconnection" *Moscow University Chemistry Bulletin*, 62, p. 330.
23. Hwang G.H., W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, 2008 "Determination of Trace Metals by Anodic Stripping Voltammetry Using a Bismuth-modified Carbon Nanotube Electrode" *Talanta*, 76, p. 301.
24. Song W., L. Zhang, L. Shi, D.W. Li, Y. Li, Y.T. Long, 2010 "Simultaneous Determination of Cadmium (II), Lead (II) and Copper (II) by Using a Screen-printed Electrode Modified With Mercury Nano-droplets" *Microchimica Acta*, 169, p. 321.
25. Bernalte E., C.M. Sanchez, E.P. Gil, 2011 "Determination of Mercury in Ambient Water Samples by Anodic Stripping Voltammetry on Screen-printed Gold Electrodes" *Analytica Chimica Acta*, 689, p. 60.
26. Shvedene N.V., V.V. Svidirov, N.K. Zaitsev, M.V. Roslova, I.V. Pletnev, 2012 "Study of Ionic Liquids by the Method of Voltammetry at the Interface Between Two Immiscible Electrolytes" *Moscow University Chemistry Bulletin*, 67, p. 192.
27. Maczuda M., A. Economou, A. Bobrowski, M.I. Prodomidis, 2013 "Novel Screen-printed Antimony and Tin Voltammetric Sensors for Anodic Stripping Detection of Pb (II) and Cd (II)" *Electrochimica Acta*, 114, p. 757.
28. Almeda E.S., E.M. Richter, R.A. Munoz, 2014 "On-site Fuel Electroanalysis: Determination of Lead, Copper and Mercury in Fuel Bioethanol by Anodic Stripping Voltammetry Using Screen-printed Gold Electrodes" *Anal Chim Acta*, 837, p. 38 (2014).
29. Alves G.M.S., L.S. Rosha, H.M. Choares, 2017 "Multi-element Determination of Metals and Metalloids in Waters and Wastewaters, at Trace Concentration Level, Using Electroanalytical Stripping Methods With Environmentally Friendly Mercury Free-electrodes: A Review" *Talanta*, 175, p. 53.
30. Arino C., N. Serrano, J.M. Diaz-Cruz, M. Esteban, 2017 "Voltammetric Determination of Metal Ions Beyond Mercury Electrodes. A Review" *Analytica Chimica Acta*, 990, p. 11.
31. Economou A., 2018 "Screen-Printed Electrodes Modified with "Green" Metals for Electrochemical Stripping Analysis of Toxic Elements" *Sensors (Basel)*, 18, p. 1032.
32. Lu Y., X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu, G. Tia, 2018 "A Review of the Identification and Detection of Heavy Metal Ions in the Environment by Voltammetry" *Talanta*, 178, p. 324.
33. Zaitsev N.K., E.B. Sviderskii, V.V. Yuritsyn, RF Patent 2 239 825, 2004.

34.Zaitsev N., D. Stanev, K. Stancheva, V. Trifonova, V. Shivacheva, H. Jecheva, 2017 “Determination of Copper and Lead in Environmental Samples by Anodic Stripping Voltammetry” Donnish Journal of Pure and Applied Chemistry, 3, p. 001.

35.Zaitsev N., D. Stanev, K. Stancheva, V. Trifonova, V. Shivacheva, H. Jecheva, 2018 “Simultaneous Determination of Cadmium and Zinc in Environmental Samples by Anodic Stripping Voltammetry” Donnish Journal of Pure and Applied Chemistry, 4, 001.

36.Zaitsev N., K. Stancheva, V. Trifonova, 2019 “Simultaneous Determination of Zinc, Cadmium, Lead and Copper by Anodic Stripping Voltammetry at a Mercury Film Electrode. Oxidation Communications, 42 (4), 468.

37.European Council Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. Values of Annex 1, Part B, 1998.

38.Unicef. Common water and sanitation-related diseases, 2003. Available http://www.unicef.org/wash/index_wes_related.html

39.WHO/FAO/IAEA. Trace Elements in Human Nutrition and Health. World Health Organization. Geneva,1996.

Krasimira Stancheva¹, Dr. Chand Pasha², Dr. Viktoria Trifonova³ Dr.

¹ “Prof. Dr. Assen Zlatarov” University
Department of Chemistry
8010 Bourgas, Bulgaria
e-mail: krasimiraangelova@abv.bg

² Yanbu Industrial College
Department of General Studies
P. O. Box- 30436, Yanbu – 21477, Kingdom of Saudi Arabia
email : drpasha@gmail.com

³ “Prof. Dr. Assen Zlatarov” University
Department of Chemistry
8010 Bourgas, Bulgaria
e-mail: viki_trend@abv.bg



ВЪЗНИКВАНЕ И РАЗВИТИЕ НА ПОНЯТИЕТО МОЛЕКУЛА

Красимира Станчева

ORIGIN AND DEVELOPMENT OF THE CONCEPT OF MOLECULE

Krasimira Stancheva

ABSTRACT: In 19 century Gerard and Laurent, starting from the corticity of water, carbon dioxide, involved in some organic chemical reactions, and from Avogadro's hypothesis, distinguished the concept of molecule from the concept of atom. English scientist Frankland, on the basis of his studies on organometallic compounds, defined the term valence. Frankland's ideas were accepted and became established after the German chemist Kekule pointed out that, on the basis of the "valence theory", the carbon atom is tetravalent. In fact, the concept of valence was felt in the works of Berzelius, Dalton, Liebig, and others, but was not clearly expressed. The questions of atomic masses, the constituent particles of gases, Avogadro's hypothesis, and other current issues in chemical atomistics were reconciled by the Italian scientist Cannizzaro in 1858. The significance of the First International Congress of Chemists in 1860 was enormous for the development of chemical atomistics, which had already developed into atomic-molecular theory, and hence for chemical science.

Key words: Avogadro hypothesis, Kekule theory, first International Congress of Chemists.

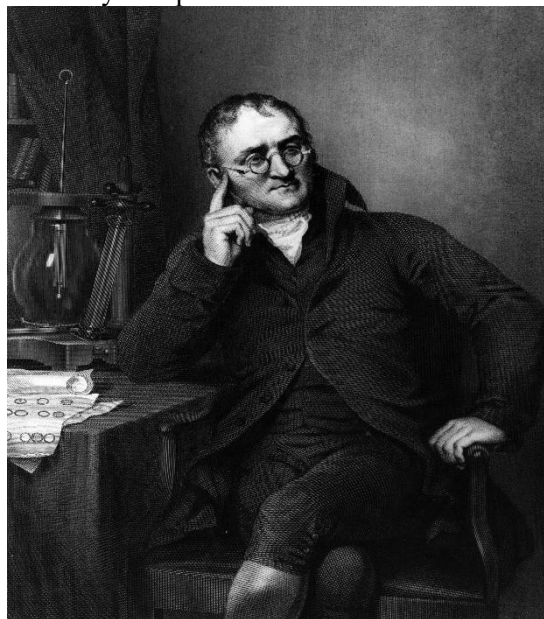
Introduction

Nearly forty to fifty years after Dalton's work the atomic masses of the chemical elements had not yet been accurately given, the atomic-molecular theory with its implications had not yet existed, the relation in which the atoms were bound together had not yet been definitely established, the concept of molecule had not been constructed (although it was felt in Avogadro's hypothesis), valence had not been given, and finally Berzelius stubbornly resisted Avogadro's hypothesis and assumed that the building blocks of gases - elements were atoms. All this led to controversy and confusion.

In 1840-1842, Gerard and Laurent, starting from the corticity of water, carbon dioxide, etc., involved in some organic chemical reactions, and from Avogadro's hypothesis, distinguished the concept of molecule from the concept of atom.

They defined the molecule (from Latin moles - mass) as the smallest particle of a substance that can freely, independently exist and cannot be further divided without changing the basic chemical properties of the given substance and the atom as the smallest particle of the element in the molecules of compounds (simple and complex substances), which is an expression of the chemical properties of that element. Unfortunately,

however, what Gerard and Laurent did was not immediately accepted.



John Dalton (1766-1844) English chemist and physicist

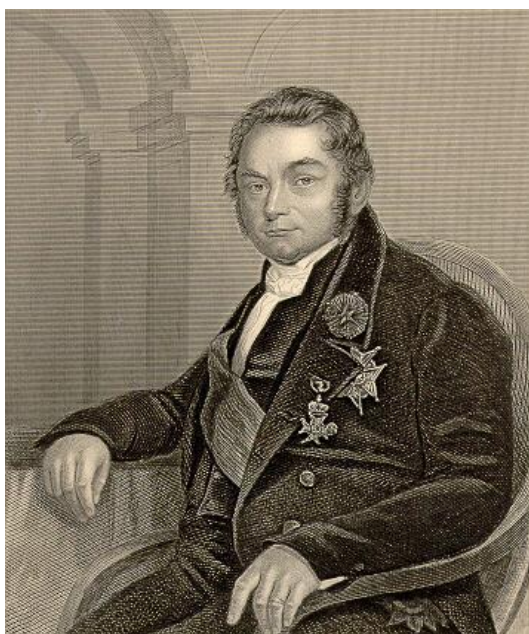
In 1853, the English scientist Frankland, on the basis of his studies on organometallic compounds, defined the term valence (from Latin valens - having power), which he called "saturation ability".



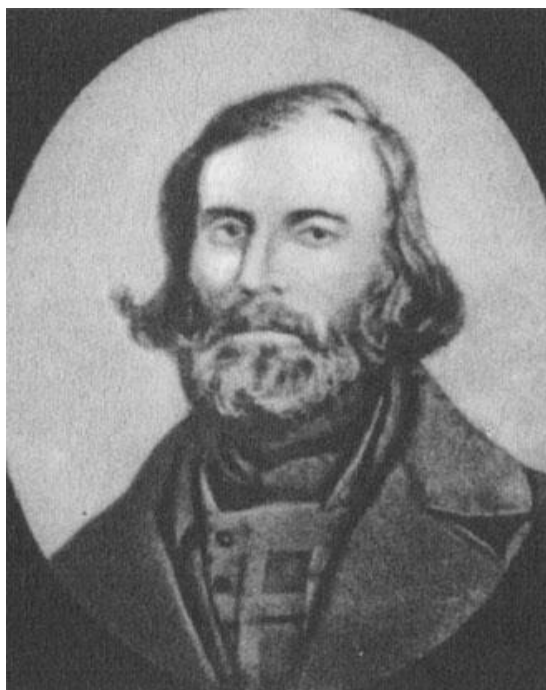
Amadeo Avogadro (1776-1856) Italian chemist and physicist



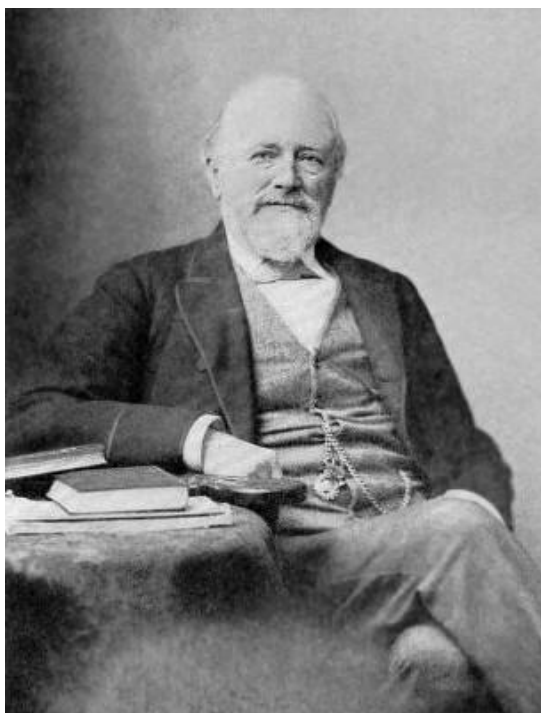
Charles Gerard (1816-1856) French chemist



Jons Jakob Berzelius (1779-1848) Swedish chemist, one of the founders of modern chemistry



Auguste Laurent (1807-1853) French organic chemist



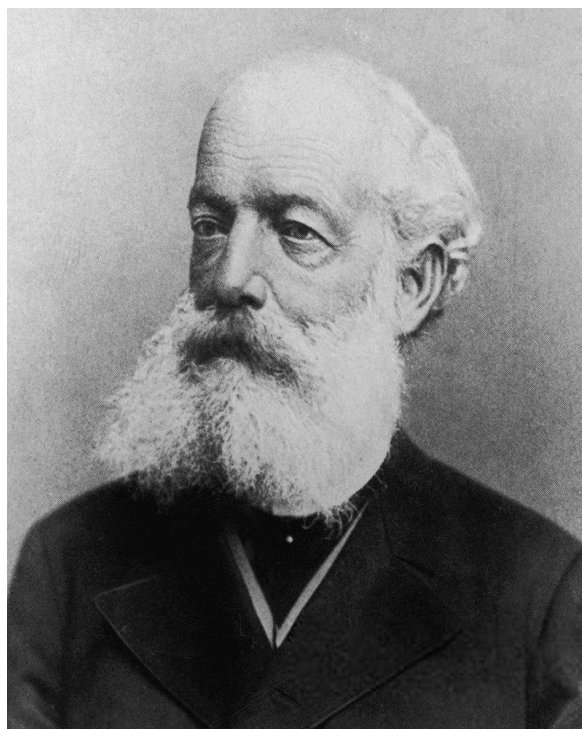
Edward Frankland (1825-1899) English chemist

He emphasized that the origin and composition of both inorganic and organic compounds can be explained by starting from the assumption that each atom possesses the ability to attach to, respectively saturate with, a certain number of other atoms and that this ability can be expressed in whole numbers, assuming that for hydrogen it is equal to one. Moreover, when the conditions are changed, the "saturation ability" changes accordingly.

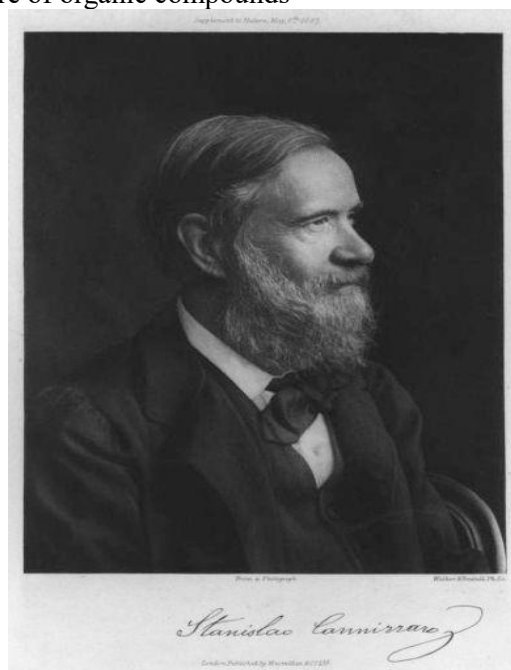
Frankland's ideas were accepted and became established after the German chemist Kekule pointed out that, on the basis of the "valence theory", the carbon atom is tetravalent. In fact, the concept of valence was felt in the works of Berzelius, Dalton, Liebig, and others, but was not clearly expressed.

The questions of atomic masses, the constituent particles of gases, Avogadro's hypothesis, and other current issues in chemical atomistics were reconciled by the Italian scientist Cannizzaro in 1858.

However, there were still some misunderstandings - the crisis in chemical atomistics continued in one form or another. In order to bring consensus and end the impasse, it was necessary to bring chemists together in a congress.



Friedrich Kekule (1829-1896) German chemist, one of the founders of the theory of the structure of organic compounds



Stanislao Cannizzaro (1826-1910) Italian chemist

The first international congress of chemists took place in 1860 in Karlsruhe Germany. The Italian professor Cannizzaro gave a paper in which he developed the questions concerning Avogadro's hypothesis, the building blocks of gases and ultimately the choice of atomic masses. After a lively debate, Cannizzaro's ideas were

accepted, and Avogadro's hypothesis now became Avogadro's law.

The significance of the First International Congress of Chemists in 1860 was enormous for the development of chemical atomistics, which had already developed into atomic-molecular theory, and hence for chemical science. A number of fundamental issues that had been controversial - the concepts of molecule, atom, equivalent, valence, etc. - were clarified and became common ground for all. Uniform values for atomic masses were given. At this congress the present chemical formulae of water and hydrogen sulphide were adopted. Until 1860 the formula of water was written HO under the influence of the receptions of Dalton and Berzelius. According to Avogadro's law, equal volumes of gases under equal conditions of temperature and pressure contain equal numbers of molecules, and according to Gay-Lussac's law, the ratio of the volumes of hydrogen, oxygen, and water vapor is 2:1:2.



Joseph - Louis Gay-Lussac (1778-1850)
French chemist and physicist

Therefore, in the course of the chemical reaction, oxygen molecules split into two atoms and hydrogen molecules bind to them, respectively, and two volumes of water vapor are produced. Therefore, the formula of water is H_2O , oxygen is of the second valence, the atomic mass of oxygen is not 8 but 16, since at a mass ratio of hydrogen to oxygen bonding of 1:8 the atomic ratio is two atoms of hydrogen to one atom of oxygen.

$C_4H_4O_4$	empirische Formel.
$C_4H_2O_3 + HO$	dualistische Formel.
$C_4H_2O_3 + H$	Wasserstofftheorie.
$C_4H_4 + O_4$	Kerntheorie.
$C_4H_2O_2 + HO_2$	Longchamp's Ansicht.
$C_4H + H_2O_4$	Graham's Ansicht.
$C_4H_2O_2 \cdot O + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_2 \cdot O_3 + HO$	Radicaltheorie.
$C_4H_2O_2 \cdot O_2$	Gerhardt. Typentheorie.
$C_4H_2 \cdot O_4$	Typentheorie (Schischkoff) etc.
$C_2O_3 + C_2H_3 + HO$	Berzelius' Paarlingstheorie.
$H \cdot O \cdot (C_2H_3)C_2 \cdot O_3$	Kolbe's Ansicht.
$H \cdot O \cdot (C_2H_3)C_2 \cdot O \cdot O_2$	ditto
$C_2(C_2H_3O_2) \cdot O_2$	Wurtz.
$C_2H_3(C_2O_2) \cdot O_2$	Mendius.
$C_2H_2 \cdot HO \cdot HO \cdot C_2O_2$	Geuther.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{smallmatrix} \right\} O + HO$	Rochleder.
$(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2) + HO$	Persoz.
$C_2 \left\{ \begin{smallmatrix} C_2 \\ H \\ H \end{smallmatrix} \right\} \frac{O_2}{H}$	Buff.

Formulas of acetic acid given by Kekule

The Karlsruhe Congress was an international meeting of chemists organized by August Kekulé and held in Karlsruhe, Germany from 3 to 5 September 1860. It was the first international conference of chemistry with 140 participants. The conference is known for the adoption of atomic weights in chemistry motivated by the participation of Stanislaw Cannizzaro. During the congress he showed evidence using Avogadro's hypothesis, that certain gases were not made of atoms but of diatomic molecules.

It has been argued that the Karlsruhe meeting was the first international meeting of chemists and that it led to the eventual founding of the International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

References

1. Fawcett J., New L. History of science in dates. Sofia, ed. National Youth, 1984.
2. Asimov A. Short history chemistry. Moscow, ed. Peace, 1983.
3. Solovyev Y.I., Trifonov D.N., Shamin A.N. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1978.
4. Solovyev Y.I. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1976.
5. Baikov G.V. Transmutation chemistries into science. Moscow, ed. Science, 1983.
6. <http://www.answers.com/topic/alchemy>
7. <http://en.wikipedia.org/wiki/Alchemy>
8. Ruickbie, L. Faustus: The Life and Times of a Renaissance Magician, The History Press, 2009.

9. Frank Baron: Faustus on Trial. The Origin of Johann Spies's Historia in an Age of Witch-hunting. Tübingen: Niemeyer 1992=
10. Asarnow, Herman. Sir Francis Bacon: Empiricism. // An Image-Oriented Introduction to Backgrounds for English Renaissance Literature. University of Portland, 8 август 2005. Посетен на 22 февруари 2007. Архив на оригинала от 2007-02-01 в Wayback Machine.
11. Crosland, M.P. (1959). „The use of diagrams as chemical 'equations' in the lectures of William Cullen and Joseph Black.“ *Annals of Science, Vol 15, No. 2, Jun.*
12. „Роберт Бойл, биография“, archived from the original on 2013-12-03, посетен 2009-09-11
13. „Robert Boyle“, archived from the original on 2013-12-03, посетен 2009-09-11
14. Ursula Klein. Styles of Experimentation and Alchemical Matter Theory in the Scientific Revolution. // *Metascience* 16 (2). Springer, July 2007. DOI:10.1007/s11016-007-9095-8. с. 247 – 256 [247].
15. Cooper, Alan. Joseph Black. // History of Glasgow University Chemistry Department. University of Glasgow Department of Chemistry, 1999. Архивиран от оригинала на 10 април 2006. Посетен на 23 февруари 2006. Архив на оригинала от 2006-04-10 в Wayback Machine.
16. Joseph Priestley. // Chemical Achievers: The Human Face of Chemical Sciences. Chemical Heritage Foundation, 2005. Посетен на 22 февруари 2007.
17. Carl Wilhelm Scheele. // History of Gas Chemistry. Center for Microscale Gas Chemistry, Creighton University, 11 септември 2005. Посетен на 23 февруари 2007.
18. Lavoisier, Antoine (1743 – 1794) -- from Eric Weisstein's World of Scientific Biography, ScienceWorld.
19. Inventor Alessandro Volta Biography. // The Great Idea Finder. The Great Idea Finder, 2005. Посетен на 23 февруари 2007.
20. John Dalton. // Chemical Achievers: The Human Face of Chemical Sciences. Chemical Heritage Foundation, 2005. Посетен на 22 февруари 2007. Архив на оригинала от 2007-02-20 в Wayback Machine.
21. The Canadian Encyclopedia: Chemistry Subdisciplines.
22. Solovyev Y.I. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1976.
23. Solovyev Y.I., Trifonov D.N., Shamin A.N. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1978.
24. Asimov A. Short history chemistry. Moscow, ed. Peace, 1983.
25. Baikov G.V. Transmutation chemistries into science. Moscow, ed. Science, 1983.
26. Fawltly J., New L. History of science in dates. Sofia, ed. National Youth, 1984.
27. https://bg.wikipedia.org/Исак_Нютон
28. <http://www.answers.com/topic>
29. <http://en.wikipedia.org>

¹ “Prof. Dr. Assen Zlatarov” University,
Department of Chemistry,
8010 Bourgas, Bulgaria
e-mail: krasimiraangelova@abv.bg



НАНОТЕХНОЛОГИИТЕ В КОНСЕРВАЦИЯТА И РЕСТАВРАЦИЯТА НА ПИСМЕНО НАСЛЕДСТВО

Искра Цветанска, Иванка Янкова

NANOTECHNOLOGIES IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF WRITTEN HERITAGE

Iskra Tsvetanska, Ivanka Yankova

ABSTRACT: The aim of the report is to highlight the application of nanotechnology in the field of conservation and restoration of written heritage. Nanomaterials contribute to making ecological decisions to solve problems arising from specific phenomena that could occur during a conservation intervention, and to identify potential newly formed products in the treated archival written materials.

The report is under project No. KP-06-N90/6 of 10.12.2024 on the topic: "Ecologically sustainable conservation strategy for written heritage" from the Scientific Research Fund Competition for Funding of Fundamental Scientific Research – 2024, Bulgaria.

Key words: nanotechnology, conservation, restoration, written heritage, ecological solutions.

Въведение

Консервацията и реставрацията на писмено наследство изисква интердисциплинарен екип с познания в областта на материалите, химията, физиката, микробиологията, историята на изкуствата и нанотехнологиите, за да допринесе и предложи решения за предотвратяване на естественото стареене на писмените артефакти и да предостави полезни и основни прогнози за деградацията на писменото културно наследство. Прилагането на иновативни технологии и методи при представяне на културното съдържание, може значително да увеличи ангажираността и удовлетворението ни като същевременно разширява обхвата и въздействието на културните институции.[1]

Приложението на нанотехнологиите в областта на консервацията и реставрацията на писмено наследство включва: диагностика на повредените повърхности за получаване на физикохимична и структурна информация за материалите, от които са създадени писмените артефакти, и за идентифициране на повърхностни деформации; диагностични методи, за да се вземе информирано решение за материалите, които да се използват по време на по-нататъшните фази на реставрация; нано-методи за консервационно третиране повърхността на

писмените документи, засегнати от замърсяващи вещества; екологично-устойчиви препарати за стабилизация; нано-материали за консервационни и / или реставрационни интервенции.

Наноматериали за консервация и реставрация на писмено културно наследство

Наноматериалите за консервация и реставрация на писмено културно наследство се характеризират с голяма повърхностна площ, която влияе върху техните физикохимични свойства. Иновативните приложения са наноструктури основаващи се на два вида уникални свойства : нови оптични свойства, дължащи се на генерирането на квантови ефекти; промени в реактивността и механичните свойства, поради малки физически размери и голяма площ на специфичната повърхност. Предимствата на малките гранули в сравнение с агломерирани материали включват: ниска температура на агломерирание, супер еластичност, подобрена дифузия, подобрени диелектрични свойства.

Едно от направленията за използването на наночастиците в днешно време е опазване на културното наследство. Прилагането на нанотехнологии в различни артефакти наскоро доказва огромния потенциал на тази наука да се приложи в областта на опазване на културното

наследство.[2] Твърдите нанодисперсии, мицели, гелове или микроемулсии предлагат нови жизнеспособни решения за реставрация и консервация. Наночастиците трябва да имат следните характеристики: термична стабилност, биологична и химическа инертност, не токсичност, ниска цена, стабилност към видима или близо до UV светлина, добра адаптивност към различни среди и добра адсорбция в слънчевия спектър. В допълнение, тези лечения могат да имат и водоотблъскващи свойства. Хидролизата на кисела катализирана целулоза е основният източник на разграждане на хартията. Добре известно е, че процесът на разграждане се състои в производството на нискокачествена хартия. В началото на осемнадесети век технологията за производство на хартия се промени и хартията започна да се изработва от все по-реактивни материали (дървесна маса) и киселинни вещества (колофон, хлор и т.н.). След дълъг период на излагане на околната среда (например температура, влажност, светлина), тези вещества ускоряват химическото разграждане на хартията.

Глобалният ефект е бързото намаляване на устойчивостта срещу деградация на писмените хартиени документи.[3] Съществува общ консенсус относно неизбежното лечение на деацидификация при запазване на хартиени колекции. Деацидификацията включва пълна неутрализация на хартията и в повечето случаи въвеждане на алкален резерв, който се противопоставя на атаката на киселинност в околната среда (например замърсяване). В този контекст са разработени много изследвания, насочени към процесите на елиминиране на киселинността. Най-добрите методи за деактивиране се основават на неводни разтворители. Наночастици използвани като неводни дисперсии се предлагат особено ефективно за консервация на писмени документи на базата на целулоза, които се разграждат, чрез киселинно катализиран процес, водещ до химическа деполимеризация. Този нов метод се основава на свойствата на наночастиците да проникват в мрежата на целулозните влакна, да прилепват към тях покривайки деструктираната зона и консолидирайки писмения документ не оказват негативно влияние върху масицата.

Предложен е иновативен метод на базата на алкохоли, диспергирани в наночастици от калциев хидроксид, които дават добри резултати при деацидификация на писмени хартиени ко-

лекции. Гореспоменатите изследвания са разширени и за обработката на хартия с наночастици от магнезиев хидроксид, тъй като е доказано, че магнезият намалява скоростта на окислително разграждане на целулозния субстрат поради излагане на светлина. Алкалните съединения на основата на магнезий са от голямо значение за опазване на писменото културното наследство. Подобна област на интерес представляват и консервационните третирания за деацидификация на киселата хартия с цел нейното запазване. И методите на Wei T'o и Bookkeeper се основават на използването на магнезиеви съединения, които след хидролиза генерират магнезиев хидроксид $Mg(OH)_2$ „in situ“. Целта на новите проучвания е да се синтезират магнезиеви наночастици след процедурата, подобна на тази на калциев хидроксид, което даде много добри резултати. За разлика от методите на Wei T'o и Bookkeeper, тези наночастици, веднъж депозираны върху хартията, веднага придобиват ролята на деацидификатор или буфер. Синтетичните пътища за наночастиците магнезиев хидрооксид $Mg(OH)_2$ имат важна роля както теоретично, така и практически. Няколко статии показват, че утаяването на метални хидроксида в техните соли е силно повлияно от промяна в параметрите на синтеза. Те включват реакции с висока температура, концентрация на реагента и време на стареене. Отличните деацидифициращи агенти са $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, тъй като те осигуряват много добра физикохимична съвместимост с носителя и след превръщането им в карбонати работят като алкални резерви, без да предизвикват нежелани странични ефекти.[4]

Наночастиците, диспергирани в алкохоли, могат да бъдат нанесени върху хартията, чрез пръскане, импрегниране или потапяне. Този метод произвежда in situ хидроксида и изисква дисперсанти за стабилизиране на системата. Използваните разтворители са летливи, екологично чисти и с ниско повърхностно напрежение, така че те действат като носители на твърди частици и осигуряват хомогенност и проникване на наночастиците в дълбочината на целулозните влакна.[5]

Целулозни нанокристали

Целулозните нанокристали са екологично чисти нано материали за консервация и реставрация на писмено наследство. Предлагат множество предимства, защото освен че са би-

оразградими и нетоксични, извлечени от природни целулозни източници като дървесина и памук, но имат и отлични механични свойства. Прилагат се успешно за защита от химически и биологични агенти, което ги прави незаменим инструмент за консервацията на писменото културно наследство. Целулозните нанокристали се използват за укрепване на писмени хартиени документи, подобрявайки тяхната механична якост без да се компрометира гъвкавостта и прозрачността, създавайки тънки прозрачни покрития, които създават и допълнителна защита на документите. Осигуряват защита срещу физически и химически увреждания в архивни документи, защото действат като бариера срещу влага и замърсители, и инхибират развитието на микроорганизми, причиняващи мухъл и плесен. В реставрацията на писмено наследство целулозните нанокристали се използват за запълване на липсващи части и разкъсвания, за укрепване на страници от ръкописи, които са крехки и податливи на деструкции. [6]

Заклучение

Приложението на нанотехнологиите и наноматериалите показват огромния си потенциал в реставрацията и консервацията на писмено културно наследство. Те допринасят за вземането на екологични решения в усилията за усъвършенстване на консервационно/реставрационните методи. С по-малък размер, по-висока проникваемост, вискозитет, топлинни и магнитни свойства, в сравнение с традиционните материали, наноматериалите ще допринасят за решаване на проблемите, произтичащи от специфични явления, които биха могли да се появят по време на интервенцията, и да се идентифицират потенциалните новообработвани продукти в третираните архивни писмени материали.

Литература

1. Nusheva, K. Privlichane na novi publikii chrez prilagane na inovativni podhodi za predstavayane na kulturno sadarzhane (2024). // E-sbornik s nauchni dokladi ot mezhdunarodna

konferentsiya po "Savremenni praktiki i metodi za digitalizatsiya, digitalna restavratsiya i prezentatsiya na stari fotografii".- Sofiya: Natsionalna gimnaziya po poligrafiya i fotografiya, 2024, str. 103-110.

https://drive.google.com/file/d/1mcNBfSJCZIDfW_2aS3LuSzAc2k5rpclr/view >

2. Baglioni P, Chelazzi D, Giorgi R. Nanotechnologies in the conservation of cultural heritage. A compendium of materials and techniques. Edit. Springer; 2015. ISBN: 978-94-017-9303-2

3. Taglieri G, Daniele V, Del Re G, Volpe R. A new and original method to produce Ca(OH)₂ nanoparticles by using an anion exchange resin. *Advances in Nanoparticles*. 2015; 4:17-24. DOI: 10.4236/anp.2015.420034. Doncea SM, Ion RM, Nuta A, Somoghi R, Ghiurea M. Optical methods of investigation for book papers conservation with nanoparticles. In: SPIE US, editor. *Proceeding of SPIE*; 2010. p.78211 F

5. Sierra-Fernández A, Gómez-Villalba LS, Milosevic O, Fort R, Rabanal ME. Synthesis and morpho-structural characterization of nanostructured magnesium hydroxide obtained by a hydrothermal method. *Ceramics International*. 2014; 40:12285-12292. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.073>

6. Missoum, K., et al. (2018). Nanofibrillated cellulose surface modification: a review. *Materials*, 6(5), 1745-1766.

Гл. ас. д-р инж. Искра Цветанска
Университет по библиотекознание и информационни технологии
Катедра „Библиотечни науки“
Адрес: гр. София, бул. Цариградско шосе 119
e-mail: i.cvetanska@unibit.bg

проф. дн Иванка Янкова
Университет по библиотекознание и информационни технологии
Катедра „Библиотечни науки“
Адрес: гр. София, бул. Цариградско шосе 119
e-mail: i.yankova@unibit.bg



БИОТЕХНОЛОГИЧЕН ПОДХОД В КОНСЕРВАЦИЯТА И РЕСТАВРАЦИЯТА НА ПИС- МЕНИ КУЛТУРНИ ЦЕННОСТИ: УСТОЙЧИВИ И ЕКОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ

Искра Цветанска

BIOTECHNOLOGICAL APPROACH IN THE CONSERVATION AND RESTORATION OF WRITTEN CULTURAL VALUES: SUSTAINABLE AND ECOLOGICAL SOLUTIONS

Iskra Tsvetanska

ABSTRACT: *In the context of growing environmental challenges and the need for sustainable management of written cultural heritage, biotechnology offers innovative and environmentally friendly solutions for the conservation and restoration of written cultural values. This report examines the application of bio-based methods such as microbiological cleaning, the use of sustainable and environmentally friendly biodegradable materials for conservation and restoration that minimize harmful impacts on documents and the environment, DNA analysis as an innovative approach for the identification of materials used in the creation of written heritage, and bioremediation as an environmentally sustainable alternative to chemical conservation. Good practices are presented from leading institutions such as the National Library of Italy and the University of Bologna, which are implementing sustainable strategies through the use of recyclable materials, controlled microclimates and environmentally friendly treatment methods. The advantages of the biotechnological approach over traditional chemical interventions are also analyzed. The study emphasizes the importance of inter-institutional cooperation and scientific innovation as a key to the effective and responsible preservation of written heritage.*

The report is under project No. KP-06-N90/6 of 10.12.2024 on the topic: "Ecologically sustainable conservation strategy for written heritage" from the Scientific Research Fund Competition for Funding of Fundamental Scientific Research – 2024, Bulgaria.

Key words: biotechnology, conservation, restoration, written heritage, ecological solutions.

Въведение

Биотехнологиите играят все по-важна роля в опазване на писменото наследство. Чрез използване на биологични методи и иновативни технологии се осигурява по-ефективно и екологично съхранение на писмените документи и книги.

Биотехнологичният подход предоставя иновативни и екологични решения за реставрацията и консервацията на писменото наследство. Чрез използването на микроорганизми, ензими и ДНК анализ се осигурява по-ефективна и устойчива защита на писмените артефакти. Тези съвременни методи не само запазват писменото културно наследство за бъдещите поколения, но и допринасят за развитието на научните изследвания и технологии в тази област.

Основни екологични приложения на биотехнологиите в консервацията и реставрацията на писмени ценности

Микробиологично почистване на писмени документи

Микробиологичното почистване представлява иновативен метод за консервация и реставрация, при който специфични микроорганизми се използват за премахване на замърсители и деструкции от писмени документи и книги. Този подход предлага екологично и нежно решение, което минимизира риска от увреждане на ценните артефакти. В процеса на микробиологичното почистване първоначално се включва диагностиката за идентификация и анализ на замърсителите върху документа чрез микробиологични и химични методи, за да се изберат най-подходящите микроорганизми за почистване. Следва подходящ избор на микроорганизми, които са ефективни срещу идентифицираните замърсители и безо-

пасни за материала на документа. Микроорганизмите се нанасят върху замърсените участъци чрез пръскане, намазване или потапяне. Документите се оставят в контролирана среда, която благоприятства растежа на микроорганизмите, но не позволява разпространението им извън замърсените участъци. След като микроорганизмите разграждат замърсителите, те се отстраняват от документите чрез внимателна водна обработка. За да се предотврати бъдещо микробиологично замърсяване, документите се третират със стерилизиращи агенти, безопасни за хартията и мастилото. [1] Най-често използвани в процеса на почистване са бактериите „*Pseudomonas*“, които са известни със способността си да разграждат различни органични вещества, включително мастила и плесени, без да увреждат материалния носител на информация. [2] Някои видове *Bacillus* могат да разграждат липиди и протеини, които често се срещат като замърсители на документите. Използват се и гъби *Trichoderma*, които са известни с биодеградационните си свойства, и могат да разграждат органични замърсители, включително стари лепила и смоли. В процесите на микробиологично почистване все по-голямо приложение намират ензимите-липази, протеази и целулази, произведени от микроорганизми /бактерии и гъби/ за разграждане на специфични замърсители като мазнини, протеини и целулоза.[1]

Микробиологичното почистване представлява обещаващ метод за консервация на писмено наследство, който съчетава ефективност, защото микроорганизмите могат да достигнат и почистят труднодостъпни зони, които са трудни за обработка с традиционни методи, екологичност, тъй като се използват природни процеси за почистване и безопасност. Чрез използването на специфични микроорганизми и ензими, този подход предлага нови възможности за почистване, консервация и съхраняване на ценни писмени артефакти, като същевременно минимизира риска от увреждане на оригиналните материали.[3] Успешен пример за микробиологично почистване е Националната библиотека на Италия, която използва бактериите „*Pseudomonas*“ за почистване на средновековни ръкописи, замърсени с плесени без увреждане на оригиналните ръкописи. Изследвания и анализи в Университетът в Болоня за приложение на гъбите „*Trichoderma*“ за почистване на книги от 18-ти век, замърсени

със стари лепила и мастила, показват значително подобрене в състоянието на книгите без вредни остатъци от почистващите агенти. [4,5]

Използване на устойчиви и екологични биоразградими материали за консервация и реставрация

В съвременната практика по опазване на писмени културни ценности нараства интересът към устойчиви и екологично съобразни материали, които същевременно да бъдат ефективни в дългосрочната защита на документите. Един от най-обещаващите подходи в тази посока е използването на биоразградими материали в процесите на консервация и реставрация. Основните видове биоразградими материали:

Хидрогелове и наногелове, които се използват се за почистване на повърхностните замърсявания върху документите, без необходимост от агресивни разтворители. Обикновено се създават на базата на полизахариди, например агар.

Биоразградими покрития, често базирани на хитозан, целулозни естери, пектин. Биоразградимите покрития защитават писмените ценности от влага, UV-лъчи и биологични атаки.

Биоразградими лепила, от растителен произход, например нишесте, подходящи за прилагане в консервационно/реставрационните лечения, защото не се въвеждат токсични вещества в структурата на документите.

Филми на основата на полимлечна киселина, използвани за реставрация чрез ламиниране с висока прозрачност и безопасност за околната среда.

Екологичните биоразградими материали за консервация и реставрация на писмени ценности имат редица предимства: безопасни, както за реставрирания обект, така и за консерватор/реставраторите, защото не генерират токсични остатъци или изпарения; реверсивни са, т.е. лесно се отстраняват при необходимост при повторно консервационно лечение, а това е в унисон с един от основните принципи на реставрацията и са съвместими с изискванията за дългосрочно архивно съхранение на документите.

ДНК анализ за идентификация в консервацията и реставрацията на писмено наследство

ДНК анализът предлага иновативен подход за идентификация на материалите, използвани в създаването на писменото наследство.[6] Тази техника позволява разпознаване на видовете растения и животни, от които са извлечени влакната за материалния носител на информация и мастилата. Чрез идентификация на органичния произход на тези материали, консерватор/реставраторите могат по-добре да анализират и консервират писменото културно наследство. Знанието за състава на хартията, пергаментата и мастилата помага на специалистите да изберат подходящи методи за консервация, които минимизират риска от увреждане на оригиналите. Хартията често е произведена от различни видове растения, като лен, коноп, памук или дървесина. ДНК анализът може да идентифицира точните растителни влакна, което предоставя информация за географския произход и историческия контекст на документа.[7] Животински протеини като кожата на телета, овце или кози, често се използват за производство на пергамент. ДНК анализът позволява да се определи точният животински вид, използван за създаването на пергаментата като материален носител на информация. [8] Мастилата, използвани в древни ръкописи, могат да бъдат произведени от различни органични източници, включително растителни екстракти и животински продукти. и без генериране на токсични отпадъци. Процес на прилагане на бактерии, гъби или ензими, които селективно разграждат замърсители (като лепила, плесени, мазнини или остатъци от мастила) от повърхността на архивни материали, като запазват тяхната структурна и историческа цялост. Биоремедиацията е консервационна практика, базирана на биотехнологии, която съчетава научни и екологични принципи с цел безопасното опазване на уязвими културни обекти, особено при наличие на органични биологични атаки.

ДНК анализът може да разкрие тези източници, което помага за разбирането на технологиите и материалите, използвани в миналото. [9] ДНК анализът предоставя и ценна информация за търговските маршрути, технологиите и културните взаимодействия през различни исторически периоди.

ДНК анализът се утвърждава като мощен инструмент в областта на консервацията и рес-

тавацията на писмено наследство. Чрез разкриване на биологичния произход на материалите, използвани в древни документи, тази техника предоставя ценна информация, която подпомага не само физическото съхранение, но и историческото разбиране на писменото наследство. [10]

Биоремедиация в консервацията и реставрацията на писмено наследство Биоремедиацията е процес, при който се използват живи организми – предимно микроорганизми или техни ензими – за неутрализиране, разграждане или отстраняване на вредни вещества и замърсители от различни повърхности или среди, включително културни обекти като документи, ръкописи и архиви. Биоремедиацията в консервацията и реставрацията на писмени културни ценности представлява приложение на специфични микробиологични и ензимни агенти за премахване на органични и неорганични замърсители, без да се увреждат оригиналните носители на информация (хартия, пергамент, мастила). Биоремедиацията е екологично устойчива алтернатива на химическата консервация, чрез която се осъществява почистване и стабилизиране на документи с минимално въздействие върху околната среда и без генериране на токсични отпадъци. Процес на прилагане на бактерии, гъби или ензими, които селективно разграждат замърсители (като лепила, плесени, мазнини или остатъци от мастила) от повърхността на архивни материали, като запазват тяхната структурна и историческа цялост. Биоремедиацията е консервационна практика, базирана на биотехнологии, която съчетава научни и екологични принципи с цел безопасното опазване на уязвими културни обекти, особено при наличие на органични биологични атаки. Тази техника е част от екологичните науки и намира приложение в консервацията на писменото наследство, тъй като осигурява екологично чисти и ефективни методи за почистване и защита на историческите артефакти. Много исторически документи и книги страдат от замърсяване с плесени и гъбички, които могат да разрушат пергаментата, хартията и мастилата.[11] Биоремедиацията използва микроорганизми, които директно разграждат тези вредители, без да увреждат самите документи, също така използва и някои микроорганизми, които да неутрализират киселинността, причинена от стареене или замърсяване, което предпазва хартиените документи от по-нататъшно

разлагане и крехкост. Някои исторически документи са написани с мастила, съдържащи токсични метали като живак и олово. Биоремедиацията прилага специфични микроорганизми, които могат да метаболизират и неутрализират тези вещества, намалявайки риска за здравето на хората и околната среда. [12] За разлика от химическите почистващи агенти, които могат да бъдат агресивни и вредни, микроорганизмите са естествени и биоразградими, което ги прави безопасни за използване върху деликатни и исторически значими оригинали.

Биоремедиацията представлява обещаващ подход за екологично почистване и поддръжка на историческите артефакти. Музеи и библиотеки по света започват да прилагат биоремедиацията за поддръжка на своите колекции, като същевременно минимизират употребата на химикали. Чрез използването на специфични микроорганизми за премахване на замърсители и токсични вещества, този метод предлага ефективно и безопасно решение за запазване на писменото наследство за бъдещите поколения. [13]

Заклучение

Биотехнологиите предлагат екологично чисти, прецизни и иновативни решения за реставрацията и консервацията на писменото наследство. Те предоставят възможности за деликатно почистване и консервация на ценни и крехки документи, като същевременно минимизират въздействието върху околната среда и здравето на хората, които работят с тях. Биотехнологиите отварят нови възможности за изследване и съхранение на писменото наследство, като същевременно предлагат нови методи и подходи. В бъдеще, развитието и прилагането на нови биотехнологични методи ще продължи да разширява възможностите за съхранение и опазване на писмено културно наследство. Предимствата на биотехнологичния подход спрямо традиционните химически интервенции: екологично безопасен и биоразградим, подходящ за документи с висока културна стойност и чувствителна структура. Може да бъде прецизно насочен към специфични замърсители и лесно да се комбинира с дигитални и аналитични методи за диагностика.

Бъдещите тенденции са свързани с разработването на нови ензими и биопрепарати,

адаптирани към специфичните видове документи, интегриране с дигиталните технологии за мониторинг и анализ, и международни платформи за обмен на знания и добри практики.

Биотехнологиите предлагат нов хоризонт за устойчиво и щадящо опазване на писменото културно наследство. Те съчетават висока ефективност с екологична отговорност и отговарят на съвременните изисквания за културно опазване в контекста на устойчивото развитие.

Литература

1. Cappitelli, F., & Sorlini, C. (2018). "Microorganisms attack synthetic polymers in items representing our Cultural Heritage." *Applied and Environmental microbiology*, 74(3), 564-569.
2. Ranalli, G., et al. (2015). "Bacterial cleaning of damaged paper." *Journal of Cultural Heritage*, 6(1), 39-44.
3. Piñar, G., et al. (2013). "Application of Molecular Techniques for the Identification of Fungal Communities Colonizing Paper Material." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 116-123.
4. Cappitelli, F., et al. (2007). "Bacterial and Fungal Bioremediation Strategies for Historical Manuscripts and Books." In: Koestler, R. J., et al. (Eds.), "Art, Biology, and Conservation: Biodeterioration of Works of Art," The Metropolitan Museum of Art, New York.
5. Gallo, F., & Giuntoli, P. (2005). "Microbial Deterioration of Paper: A Case Study." *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, 26(2), 88-102.
6. Hofreiter, M., & Stewart, J. R. (2009). "Ecological, Evolutionary and Historical Aspects of Ancient DNA." In: *Current Biology*, 19(13), R472-R477.
7. Teasdale, M. D., et al. (2015). "The Preservation and Comparative Analysis of Ancient DNA Retrieved from Egyptian Papyri." *Journal of Archaeological Science*, 53, 543-549.
8. Fiddyment, S., et al. (2015). "Animal Origin of 13th-Century Uterine Vellum Revealed Using Noninvasive Peptide Fingerprinting." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(49), 15066-15071.
9. Pomeranz, A., & Lorenz, R. (2016). "DNA Analysis of Historical Manuscripts for Determining Plant and Animal Origins of the Raw Materials." *Restaurator*, 37(3-4), 185-201.

10.Campos, P. F., et al. (2010). "DNA in Ancient Writing: A Review of the Current Status and Future Potential of DNA Analysis for the Study of Ancient Manuscripts." *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 365(1559), 855-868.

11.Sterflinger, K. (2010). "Fungi: Their Role in Deterioration of Cultural Heritage." *Fungal Biology Reviews*, 24(1-2), 47-55.

12.Kraková, L., et al. (2012). "Microbial Communities in Archivaly Stored Materials: Biotechnological Perspectives for Bioremediation." *Journal of Cultural Heritage*, 13(3), 281-287.

13.Michaelsen, A., et al. (2013). "Applications of Molecular Biology Tools and Microbial

Diversity Analysis Methods to Study Microbial Communities in Cultural Heritage Environments." *International Biodeterioration & Biodegradation*, 84, 242-25

Гл. ас. д-р инж. Искра Цветанска
Университет по библиотекознание и информа-
ционни технологии
Катедра „Библиотечни науки“
Адрес: гр. София, бул. Цариградско шосе 119

e-mail: i.cvetanska@unibit.bg



АНАЛИЗ НА ФУНКЦИОНАЛНАТА ЕФЕКТИВНОСТ ПРИ ТЪРСЕНЕ НА ИНФОРМАЦИЯ В ИНТЕРНЕТ – ИЗКУСТВЕН ИНТЕЛЕКТ СРЕЩУ ТРАДИЦИОННИ ТЪРСЕЩИ СИСТЕМИ

Живко Пейчев

ANALYSIS OF FUNCTIONAL EFFICIENCY IN INTERNET INFORMATION RETRIEVAL – ARTIFICIAL INTELLIGENCE VS. TRADITIONAL SEARCH SYSTEMS

Zhivko Peychev

ABSTRACT: Introduction: The Internet has established itself as a primary tool for information retrieval, communication, and business. Search engines provide access to vast amounts of content through algorithms that index and rank results based on keywords. Despite their effectiveness, artificial intelligence (AI) has made rapid advancements in recent years, significantly transforming the way information is accessed. AI not only complements search engines but also offers innovative solutions such as chatbots, personalized recommendation systems, and natural language processors. These technologies enable more accurate, personalized, and efficient searches, while also introducing new modes of user interaction. This paper presents a comparative analysis of the advantages AI holds over traditional search engines in terms of accuracy, personalization, efficiency, and enhanced information handling. **AIM:** The aim of this study is to analyze the functional efficiency of information retrieval on the internet using artificial intelligence in comparison to traditional search systems. **Methods:** A comparative analysis method has been applied between artificial intelligence and traditional search engines based on various effectiveness criteria. **Results:** Artificial intelligence offers significant advantages over traditional search engines by providing personalized results, improved accuracy, and faster delivery of relevant information. AI systems can analyze the context of user queries and provide more precise and efficient solutions, while adapting to the changing needs of users. **Conclusion:** Artificial intelligence introduces new opportunities in internet search by significantly enhancing the accuracy and efficiency of results. AI has the potential to completely transform the way we interact with online information by enabling personalized and dynamic real-time searches.

Keywords: artificial intelligence, search engines, personalized search, natural language processing, internet search.

Въведение

Интернет се е утвърдил като основен инструмент за търсене и намиране на информация, комуникация и бизнес. Основни механизми за намиране на информация в мрежата са търсещите машини (ТМ) като Google, Bing, Yahoo и много други [10], [11]. Те предоставят на потребителите почти неограничен ресурс от информация по всякакви теми, като се използват алгоритми за индексване на съдържанието и класиране на резултатите според зададени ключови думи [1], [4], [8]. Въпреки възможностите, които имат, през последните години се наблюдава бързо развитие на Изкуствения интелект (ИИ), който променя радикално начините на обработка и търсене на информация [5], [6], [7]. Той не само допълва ТМ, но и

предлага нови, иновативни начини за взаимодействие с информацията. Технологиите, основани на ИИ (например чат-ботове), персонализирани препоръчителни системи и естествени езикови процесори, предлагат значителни предимства пред традиционните методи на търсене [2], [3], [9].

В настоящият труд ще разгледаме как изкуственият интелект се различава и предлага предимства пред ТМ в интернет, като се фокусираме върху основните предимства, които той предоставя: персонализация, точност на резултатите, ефикасност в обработката на информация и потенциал за нови възможности за взаимодействие с потребителя.

Персонализация на търсенето

Едно от основните предимства на изкуствения интелект спрямо традиционните ТМ е неговата способност за персонализиране на резултатите от търсенето. По този начин се постига адаптиране на резултатите от търсенето според нуждите, предпочитанията и поведението на потребителите в интернет и постигане на по-ефективно предоставяне на съдържание. Това е ключов компонент за оптимизиране на пребиваването на потребителя в интернет и постигане на по-ефективно предоставяне на съдържание. При стандартните ТМ резултатите се базират на алгоритми за класиране, които използват ключови думи и SEO техники, ИИ може да разгледа много по-голямо количество фактори за индексирание на информация. Тези фактори включват предпочитанията на потребителя, неговата история на търсене, контекста на запитването и дори поведение в социалните медии.

Системи като Google Assistant или чат-ботове, базирани на ИИ, могат да анализират потребителския контекст и да предложат информация, която е значително по-подходяща за индивидуалните нужди на потребителя [3], [5].

ИИ срещу ТМ, според критерии за ефективност

Изкуственият интелект (ИИ) предлага значителни предимства пред традиционните търсачки (ТМ) в различни аспекти на ефективността. Докато ТМ използват ключови думи за класиране на резултатите, ИИ се базира на дълбокото учене и анализа на контекста, осигурявайки по-точни и релевантни резултати.

Изкуственият интелект значително промени начините, по които потребителя взаимодейства с информацията в интернет, предлагайки предимства, надминаващи тези на традиционните търсещи машини. ИИ подобрява точността, ефективността и персонализацията на търсенето, като извежда съобразени с контекста динамични резултати. Технологиите като обработка на естествен език, адаптивност в реално време и мултимодално съдържание предоставят несравними възможности за персонализирано и интелигентно търсене. В бъдеще се предвижда по-задълбочена интеграция на изкуствения интелект, като по този начин ще се стимулира развитието на нови решения и ще се преодолеят ограниченията на традиционното търсене в интернет.

Перспективи за бъдещото развитие на изкуствения интелект и неговите възможности за приложение

Изкуственият интелект е все още в процес на развитие, и бъдещето му в контекста на интернет търсенето изглежда обещаващо. Чрез интеграцията на нови технологии като квантови изчисления, по-добри модели за обработка на естествени езици и усъвършенствани алгоритми за машинно учене, ИИ ще може да извършва все по-сложни анализи и да предоставя решения за все по-широк кръг от проблеми.

Възможността за интеграция на ИИ в ТМ и други интернет платформи означава, че много от процесите, които днес изглеждат трудни и изискват значително време ще могат да се изпълняват автоматично и в реално време.

Сравнено с традиционните търсещи системи, които разчитат основно на алгоритми за индексирание на уеб страници въз основа на ключови думи и мета данни, изкуственият интелект предлага значително по-дълбок и контекстуален подход. AI системите разпознават намеренията на потребителите и предоставят персонализирани резултати, които са в съответствие с тяхната индивидуална история на търсене, предпочитания и дори текущо местоположение. По този начин ИИ постига по-висока точност и релевантност на предоставената информация, което е особено полезно за потребители, търсещи по-комплексни или многозначни въпроси, които традиционните търсачки не могат да обработят ефективно. ИИ може да оптимизира търсенето чрез обработка на естествен език (NLP), което му позволява да "разбира" по-добре контекста и нюансите на въпросите, поставени от потребителите. Това предоставя възможност за изключително точни и специфични отговори, които традиционните търсачки не могат да осигурят.

Цел

Целта на настоящото изследване е да изследва и сравни функционалната ефективност на търсенето на информация в интернет, използвайки изкуствен интелект, спрямо традиционните търсещи системи.

Методи

Използван е метод на сравнителен анализ между изкуствен интелект и традиционните търсещи машини по различни критерии за ефективност. Анализирани са различията в

подходите на ИИ и ТМ към търсенето на информация, като разгледани аспекти точност, ефикасност, адаптивност, обработка на естествен език и мултимодални възможности.

Резултати

Резултатите от проведеното изследване показват, че използването на изкуствен интелект при търсене на информация има редица

предимства пред извличането на информация от традиционните търсещи машини по отношение на ефективност и персонализация.

Получените данни от сравнителният анализ между методите за персонализиране на информационно търсене в интернет чрез традиционни търсещи машини и алгоритми, базирани на изкуствен интелект са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Методи за персонализиране на търсенето на информация в интернет при ИИ и търсещи машини.

Метод	Характеристика
Обработка на естествен език NLP(Natural Language Processing)	ИИ, използвайки техники за обработка на естественият език, разбира контекста на заявката на потребителя. По този начин позволява на търсачката да интерпретира не само ключови думи, но и намеренията зад тях [1],[9].
История на търсенията и поведение на потребителя	Търсещите машини и дигиталните платформи следят историята на търсенията и активността на потребителите, за да могат да адаптират резултатите според индивидуалните предпочитания. Ако потребителят често търси новини за определени спортни събития или теми, ИИ ще подрежда резултатите по начин, който отговаря на тези интереси.
Предпочитания и профилиране	Когато потребителя влиза в своя профил (например в Google, Facebook или други платформи), ИИ използва данни като възраст, местоположение, социални интереси и поведение, за да предостави по-персонализирани резултати.
Предсказания и препоръки	ИИ може да прави прогнози за това, което потребителя ще иска да търси още преди да е въвел своята заявка. В платформите като YouTube, Amazon и Netflix, които използват ИИ е заложен такъв алгоритъм за препоръки, като по този начин предлага на „клиента“ ново съдържание, което може да бъде интересно за него.
Динамични резултати и адаптация	ИИ може да актуализира и променя резултатите на търсенето в реално време, като ги адаптира в зависимост от контекста или новопостъпващи данни. Например, ако сте търсили информация за новините в областта на технологиите, търсачката може да подреди новините въз основа на последните актуализации [5].
Използване на визуално съдържание	Съществуват ИИ алгоритми, които могат да разпознават и анализират изображения или видео съдържание, за да предоставят по-ефективни резултати [2].
Контекстуално осведомяване	ИИ може да анализира времето на търсене, контекста (например дали потребителят е в движение или въщи) и други фактори, за да осигури най-релевантните резултати. Ако потребителят е на път и търси информация за близки обекти или услуги, резултатите ще бъдат адаптирани към местоположението му [10].
Интерфейси с гласови асистенти	С развитието на гласови асистенти като Siri, Alexa и Google Assistant и гласови команди, ИИ става още по-прецизен при персонализиране на търсенето на информация. Тези технологии могат да разпознават естествени изрази на потребителя и да предоставят отговори, които се базират на предишните търсения и предпочитания [3], [10].
Етика и прозрачност	При персонализиране на търсенето е важно да се запази етика и прозрачност [7]. Въпреки че ИИ може да предостави персонализирани резултати, това повдига въпроси за конфиденциалността и защитата на данните на потребителите. Все повече се поставя акцент върху създаването на правила и регулации, които да гарантират, че личните данни са добре защитени и че няма злоупотреби.

От изложените в Таблица 1. данни, можем да кажем, че ИИ значително променя начина, по който търсачките и дигиталните платформи предоставят информация, използвайки напреднали технологии като обработка на естествен език, анализ на потребителско поведение и

предсказания на предпочитания. Това позволява персонализирани, динамични и контекстуално адаптирани резултати в реално време, като същевременно разширява възможностите за визуално и гласово търсене. Освен изложените предимства, по-специално внимание се

обръща върху етиката и прозрачността, особено що се отнася до защитата на личните данни на потребителите.

Въз основа на данните, изложени в научната литература относно изкуствения

интелект и традиционните търсещи машини, в Таблица 2 е представен анализ на критериите за ефективност при търсене на информация в интернет:

Таблица 2. Анализ на критериите за ефективност при търсене на информация в интернет чрез ИИ и традиционни ТМ:

Критерий за ефективност	ИИ срещу ТМ, според ефективността
Точност на резултатите и обработка на информация	ТМ, базирани на алгоритми, основно използват ключови думи за класиране на резултатите. Това може да доведе до ситуации, в които потребителят получава резултати, които не отговарят напълно на неговите намерения. ИИ може да използва методи на дълбоко учене и анализ на контекста, за да разграничи нюансите на заявката и да предложи много по-точни и релевантни резултати. ИИ анализира смисъла на запитването в контекста на целия текст и синтезиране на отговори, които отразяват действителните нужди на потребителя.
Ефикасност и скорост	Предимство на ИИ пред традиционните ТМ, е в обработката на информация и времето, което е необходимо за намиране на решение. ТМ изискват от потребителя да прегледа редица резултати и да отдели време за намиране на най-подходящо съдържание. Възможността на ИИ да разпознае най-важната и полезна информация и да я предостави почти мигновено, значително увеличава ефективността на търсенето.
Потенциал за нови възможности за взаимодействие с потребителя	Традиционните ТМ предоставят списък с линкове, които водят към различни ресурси, докато ИИ може да предложи значително по-динамично взаимодействие. Например, виртуалните асистенти като Siri, Alexa или Google Assistant могат да не само да извършват търсене, но и да осъществяват разговор с потребителя, като се адаптират към неговите предпочитания и нужди. Това позволява на потребителя да взаимодейства по-реалистично и ефективно с информацията, като същевременно получава персонализирани съвети и препоръки.
Адаптивност и учене в реално време	При системите с ИИ е заложена способност за непрекъснато обучение в реално време и адаптиране към променящите се нужди на потребителя. Тези способности дават възможност на системите с ИИ да стават все по-точни и ефективни, като с времето разширяват своята база от знания и подобряват предлаганите резултати, т.е. ако потребителят търси определена информация, ИИ може да проследи какви са неговите предишни търсения, какъв тип резултати е предпочитал и какъв е неговият стил на взаимодействие с предоставените данни [8]. На базата на това, системата може да започне да адаптира своите отговори и да предлага по-подробна и полезна информация в бъдеще. Така ИИ създава усещане за персонализирано изживяване, което е трудно постижимо за традиционните ТМ. ТМ основно разчитат на предварително зададени алгоритми и набори от правила.
Подобрено разбиране на естествения език	ИИ притежава способността да разбира и обработва естествения език с помощта на алгоритми за обработка (NLP) [1]. Тази възможност довежда до много по-прецизни и подходящи резултати, които са по-близки до начина, по който хората естествено търсят информация. Същевременно ТМ се базират на специфични ключови думи и фрази, за да открият подходящо съдържание, но това често води до неефективни или неубедителни резултати, когато запитването е по-сложно или формулирано по нестандартен начин.
Мултимодалност на изкуствения интелект	ИИ може да обработва и комбинира различни видове данни – текст, изображения, звук и видео. С помощта на тези технологии, ИИ може да разбере и анализира не само текстовата информация, но и визуалните и звуковите елементи, предлагайки много по-богато и пълноценно взаимодействие с информацията. Тази мултимодалност, която притежава ИИ е съществено предимство пред традиционните ТМ, тъй като те обикновено разчитат на текстови резултати, а това значително ограничава обхвата им на търсене [2].

Заклучение

Резултатът от проведените проучвания и анализи показва, че ИИ осигурява по-висока ефикасност и скорост, като незабавно предоставя най-важната информация, докато ТМ

изискват потребителят да прегледа множество резултати. Чрез възможността за непрекъснато учене в реално време, ИИ адаптира своите отговори на базата на предишни търсения и предпочитания, създавайки индивидуален и специфичен резултат. Също така ИИ

притежава способността да разбира естествения език и да обработва мултимодални данни като текст, изображения и видео, предоставяйки по-богато и задълбочено взаимодействие, докато ТМ се ограничават до текстови резултати.

Литература

1. Daniel N. Hill, *Large Language Models for Information Retrieval: A Survey*, arXiv preprint arXiv:2308.07107, 2023, <https://arxiv.org/abs/2308.07107> [достъпен на: 6 февруари 2025].
2. Jiaxin Mao et al., *Information Retrieval: Recent Advances and Beyond*, arXiv preprint arXiv:2301.08801, 2023, <https://arxiv.org/abs/2301.08801> [достъпен на: 14 март 2025].
3. Thomas Grisold et al., 'Artificial Intelligence in Information Systems Research: A Systematic Literature Review and Research Agenda', *Information & Management*, 58(4), 2021, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268401221000761> [достъпен на: 16 март 2025].
4. K. D. Gaikwad and N. U. Raut, *Artificial Intelligence in Information Retrieval: AI-based Techniques for Improving Search and Information Retrieval Systems in Both Libraries and Other Knowledge Hubs*, ResearchGate, 2024, <https://www.researchgate.net/publication/384805881> [достъпен на: 17 март 2025].
5. W. B. Frakes, 'Artificial Intelligence for Information Retrieval', в Stuart C. Shapiro (ред.), *Encyclopedia of Artificial Intelligence*, 2-ро издание (New York: Wiley, 2008), стр. 37–56, <https://www.researchgate.net/publication/314457405> [достъпен на: 21 март 2025].
6. Wanli Xing, Bingbing Ni and Xiaokang Yang, *Deep Learning for Instance Retrieval: A Survey*, arXiv preprint arXiv:2101.11282, 2021, <https://arxiv.org/abs/2101.11282> [достъпен на: 5 април 2025].
7. Stuart Russell and Peter Norvig, *Artificial Intelligence: A Modern Approach*, 3-то издание (Prentice Hall, 2010).
8. Ian Goodfellow, Yoshua Bengio and Aaron Courville, *Deep Learning* (MIT Press, 2016).
9. Daniel Jurafsky and James H. Martin, *Speech and Language Processing: An Introduction to Natural Language Processing, Computational Linguistics, and Speech Recognition*, 3-то издание (Pearson, 2021).
10. Christopher M. Bishop, *Pattern Recognition and Machine Learning* (Springer, 2006).
11. Amir Shevat, *Designing Bots: Creating Conversational Experiences* (O'Reilly Media, 2017).

Гл. ас. инж Живко Пейчев, дм
Медицински университет – Пловдив
Катедра „Медицинска информатика, биостатистика и електронно обучение“
Факултет по Обществено здраве
Адрес: 4002 Пловдив, бул. „Васил Априлов“
15А
e-mail: zhivko.peychev@mu-plovdiv.bg



БИОТЕХНОЛОГИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ НА АСКОМИЦЕТНАТА ГЪБА *EPICOCCUM NIGRUM*

Радка Балджиева, Петя Стефанова, Мария Бръзкова

BIOTECHNOLOGICAL POTENTIAL OF THE ASCOMYCETE FUNGUS *EPICOCCUM NIGRUM*

Radka Baldzhieva, Petya Stefanova, Mariya Brazkova

ABSTRACT: The endophytic saprophyte *Epicoccum nigrum* is a globally distributed ascomycete fungus recognized for its extensive metabolic versatility. Current research initiatives have principally focused on its antagonistic activity against a broad spectrum of phytopathogens, with the objective of developing innovative biocontrol strategies leveraging the fungus's secondary metabolites. Metabolite-based formulations derived from *E. nigrum* are anticipated to serve as sustainable and environmentally benign alternatives to synthetic chemical pesticides and artificial pigments, aligning with the increasing demand for eco-friendly agricultural and industrial inputs. *E. nigrum* synthesizes a diverse array of biologically active compounds, including antimicrobial, antiviral, antifungal, antioxidant, and cytotoxic agents, positioning it as a valuable resource for biotechnological exploitation. Its capacity to produce natural pigments with potential applications in food, pharmaceuticals, and cosmetics further underscores its industrial relevance. Advances in genomics and metabolomics have begun to elucidate the biosynthetic pathways underpinning these bioactivities, facilitating the strategic enhancement of metabolite production through bioprocess optimization. This review aims to comprehensively synthesize the most recent advancements in the study of *E. nigrum*, with particular emphasis on its secondary metabolite profile and prospective applications in agriculture, food technology, and medicine. By integrating current findings on its biocontrol efficacy, metabolic potential, and biotechnological prospects, this work seeks to promote the further investigation and practical deployment of *E. nigrum* as a sustainable alternative to traditional chemical-based solutions in multiple industrial sectors.

Key words: *Epicoccum nigrum*, bioactive metabolites, biocontrol agents, polyketides, pigments

Introduction

One of the main engines of the global economic growth is the science combining the development of new and healthy food products; the discovery of new drugs for treatment of diseases; the environmental protection, as well as the genetic engineering – biotechnology. It refers to the application of living organisms or biological processes in the fields of medicine, food industry, agriculture and beyond. Countless microbial species are employed in the creation of biotechnological useful products and innovations. In the recent years the scientific interest regarding the Kingdom of Fungi has been rapidly increasing with a ten-fold increase in publication related to fungal biotechnology (Roth et al., 2023).

The largest phylum in the fungal kingdom, the *Ascomycota*, comprise over 93 000 species (Lui et al., 2024). During their life cycle the ascomycete

fungi could reproduce via sexual or asexual pathway with the second being more common and it is usually performed by vegetative spores of fragmentation of the mycelium. This anamorphic type of growth allows these species to be spread easily through the environment compared with the ones which reproduce sexually. Many representatives of the *Ascomycota* phylum have demonstrated their remarkable biotechnological potential over the years. Examples include *Penicillium* species, employed in the food industry as well as in the pharmaceutical industry.

Epicoccum nigrum Link (syn. *E. purpurascens* Ehrenb. ex. Schlecht) is an anamorph saprophyte fungus, part of the *Ascomycota* phylum. Usually, it is isolated from the internal tissue of host-plants, assuming its endophytic nature. There are numerous scientific reports of *Epicoccum* strains isolated from various plant located in versatile locations worldwide (Arnold, 2007; Fávoro et al.,

2012; Perveen et al., 2017). One of the distinguishing features of this fungus is its morphological and physiological diversity which is the main reason for the requirement of the exact determination of the strain lineage responsible for the synthesis of specific metabolites (Fávaro et al., 2011). *E. nigrum* potential for inhibition of several plant pathogens such as *Sclerotinia sclerotiorum*, *Pythium irregulare* and *Monilinia* spp. has been demonstrated previously (Elmer et al., 2001; Baldzhieva et al., 2024). Current research on *E. nigrum* properties is very promising in terms of its possible application for the production of a number of biotechnological products, as well as its implementation in various biotechnological processes.

Sustainable Plant Disease Management

In the recent years the need of sustainable, environmentally friendly and cost-effective alternative of the chemicals used in the agriculture is emerging. As such biocontrol agents (BCAs) are applied successfully in several agricultural processes, proving the need for more research and discovering of more efficient BCAs. The advantages of BCAs are numerous: they target the pests thus reducing the harming of non-target organisms and minimizing environmental damage; their usage minimize the development of resistance of the pests towards the applied pesticides and thus reducing the need for using more chemicals; BCAs present fewer health risks to humans, animals, and beneficial insects than chemical pesticides; and last but not least BCAs are cost-effective because they provide long-term control of the pest species.

Many studies have demonstrated the ability of *E. nigrum* strains to inhibit the growth of various plant pathogens and its potential as a BCA for some of the most dangerous plant infections. *Epicoccum* species exhibit biological activity against a variety of plant pathogens through several mechanisms. They function as antagonists that suppress or inhibit the growth of harmful microorganisms, produce bioactive compounds that are detrimental to the pathogens, and stimulate resistance in host plants, thereby enhancing their natural defense responses while also promoting plant growth and development.

E. nigrum is known for suppressing the growth of several *Fusarium* species such as *F. oxysporum*, *F. avenaceum*, *F. graminearum*, also it is able to inhibit the mycelial growth of *Rhizoctonia solani* and *Venturia inaequalis* (Ogórek

& Płaskowska, 2011; Fávaro et al., 2012; Jensen et al., 2016; Christova et al., 2021). One of the major contaminants of the sugarcane are the phytopathogens *Cyanophora paradoxa* and *Fusarium verticilloides* which could cause serious plant damage and yield losses. It has been proven that *E. nigrum* strain was able to successfully prevent infections with these pathogens but also a root growth promoting effect was registered (Fávaro et al., 2012). The application of *E. nigrum* as BCA of several olive tree diseases was demonstrated recently. The olive trees have great agricultural importance and very important for the global economy with 11.6 hectares of olive cultivation reported in 2024 (Fernández-Lobato et al., 2024) but they are very vulnerable to diseases, especially ones caused by *Verticillium dahliae* and *Colletotrichum acutatum*. In dual culture assays *E. nigrum* inhibited the growth of *C. acutatum* and *V. dahliae* by nearly 45% and 39% respectively with demonstration of significant antagonistic potential (Angilè et al., 2025). *E. nigrum* demonstrated its qualities as BCA towards the stripe rust of wheat. This disease is caused by the macrocyclic basidiomycete *Puccinia striiformis* and it has been proven that the *E. nigrum* metabolites cause an inhibition of the uredospores germination in vitro. Also, infected cultures, sprayed with *E. nigrum* demonstrated higher activities of several enzymes such as peroxidase, polyphenol oxidase and catalase and increased phenolic content. Under greenhouse conditions, application of *E. nigrum* led to a considerable reduction in the severity of stripe rust in wheat (El-Sharkawy et al., 2023). In greenhouse experiments, the application of biocontrol agents in the form of spore or conidial suspensions derived from *Epicoccum* species has demonstrated significant potential in reducing both the incidence and severity of various plant diseases (Hashem, 2004; Li et al., 2013; Del Frari et al., 2019). These findings highlight the effectiveness of *Epicoccum*-based formulations as a sustainable and environmentally friendly alternative to chemical pesticides for managing plant pathogens under controlled conditions.

The bioactive compounds produced by *Epicoccum* have the potential to serve as cost-effective and environmentally friendly alternatives to conventional fungicides used for controlling plant diseases. Therefore, further investigation into the antifungal properties of these metabolites and their potential applications is essential. Given the crucial role that metabolites play in the biological activity of *E. nigrum*, an omics-based approach—

such as metabolomics—can be employed to analyze the metabolic profiles of various *E. nigrum* strains. When integrated with genomic data, this strategy may help clarify how specific metabolites contribute to distinguishing pathogenic strains from those that function as effective biological control agents.

Importance of *E. nigrum* metabolites

In the field of biotechnology fungi have emerged as a rich and valuable source of secondary metabolites. They have contributed to the identification of over 15 000 secondary metabolites until now. There are several fungal-derived antimicrobial compounds, demonstrating promising results regarding the treatment of persistent pathogens.

Polyketides

Polyketides are vital class of molecules known for their remarkable structural and functional diversity. They are naturally occurring compounds distinguished by a repeating structural pattern of carbonyl and methylene groups which contributes to their wide range of complex chemical architectures (Singh et al., 2019). They play essential roles in nature and have been widely studied for their therapeutic potential, including antibiotic, antifungal, anticancer, and immunosuppressive properties.

Flavipin is a naturally occurring compound, part of the phenylpyrones family, build from acetate units. One of the first reports on flavipin, isolated from *Epicoccum* sp. dates back from the 1960s (Bamford et al., 1961), but the compound has not been thoroughly studied regarding its pre-clinical and clinical applications. Just recently, flavipin has been shown to demonstrate inhibitory effect of key signaling molecules involved in the inflammatory response associated with rheumatoid arthritis. The study combined *in silico* molecular docking and *in vivo* experiments using a mouse model of adjuvant-induced arthritis (Ahmed et al., 2024). Together, these findings highlight flavipin's potential as a therapeutic agent capable of modulating the inflammatory signaling network central to rheumatoid arthritis progression. Also, flavipin was reported to possess antifungal, antioomycete, antialgal and anti-nematode activities (Brown et al., 1987; Madrigal et al., 1991). The antifungal effect was recorded against *Phytophthora capsica*, *Alternaria* sp. *Botrytis ci-*

nerea and *Moilinia laxa* where flavipin caused inhibition of the germination of the spores (Madrigal et al., 1991). Flavipin serves not only as a bioactive metabolite with known antifungal and anti-inflammatory properties but is also presumed to act as a key biosynthetic precursor for the formation of other structurally related secondary metabolites within the fungal cell factory (Devadiga et al., 2024). The central role of flavipin in *E. nigrum*'s metabolic network underscores the organism's potential as a biotechnological platform for the production of novel polyketide-based compounds with potential pharmaceutical or agricultural applications.

Epicolactone was first reported in 2012, as a novel metabolite produced by *E. nigrum* wild type P17 and the genes responsible for the synthesis of the molecule were also determined (da Silva Araujo et al., 2012). This metabolite demonstrates significant antimicrobial and antifungal activity. For example, with the agar diffusion method was established that concentration of 40 µg led to the inhibition of the growth of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli*. Minimal inhibitory concentrations in µg per paper disk were established as 40, 20 and 40 for *Pythium ultimum*, *Aphanomyces cochlioides*, and *Rhizoctonia solani*, respectively (Talontsi et al., 2013). Another two similar metabolites **epicoccolide A** and **epicoccolide B** also demonstrated significant antimicrobial and antifungal activity (Talontsi et al., 2013).

An *E. nigrum* species was isolated from the inner tissue of the jellyfish *Aurelia aurita*. The strain was able to synthesize numerous metabolites and the secondary metabolite **epicoccamide** was described and it was established that the latter had no detectable cytotoxicity nor antimicrobial activities (Wright et al., 2002). Recently, the metabolite was again an object of scientific interest. In a study from 2023 the cytotoxicity assay of epicoccamide against HeLa cells revealed that the relative cell population was 88% and 14% at concentrations of 50 and 100 µM, respectively. Cell proliferation was only slightly affected up to 50 µM; however, a sharp decline in viable cells was observed at 100 and 200 µM. The initial HeLa cell assay was performed with a maximum concentration of 100 µM, showing a steep dose-response curve between 50 and 100 µM, with near-complete inhibition at 100 µM. Epicoccamide exhibited a pronounced inhibitory effect at this concentration, suggesting that it not only suppressed cell proliferation but also actively compromised cell viability (Kwon et al., 2023).

Another representative of the polyketides isolated from *E. nigrum* is the metabolite **epicocconone** (Bell and Karuso, 2003). It represents natural fluorescent compound, which can permeate through the cell wall and possesses high molar absorptivity. Epicocconone is able to bind with amine residues of proteins and this was applied in the development of a new method for *in situ* quantification of extracellular proteins in various bacterial biofilms (Randrianjatovo et al., 2015). Tracking and visualizing bioorganic molecules and organelles within living cells—without disrupting their natural functions—remains a captivating and active area of research. Recently, carbon nanodots, known for their intriguing fluorescence properties, have emerged as promising candidates for cellular imaging. The ideal fluorescent probe should be highly specific, small, cell-permeable, and non-cytotoxic. Additionally, it should be excitable by low-power lasers, exhibit strong resistance to photobleaching, and be reasonably affordable. As such, the search for the perfect fluorescent marker—the "fluorescent grail"—continues to pose a compelling scientific challenge (Schapman et al., 2017). Alongside with the ability of capturing, detection and analysis of primary amine-containing biomolecules due to the capacity of binding covalently and reversibly with primary amines, epicocconone has low molecular weight, is cell permeable, nontoxic, water-soluble and could be excited by several laser sources (Choi et al., 2006).

Diketopiperazines

Diketopiperazines represent the smallest and most structurally simple class of cyclic peptides. They are typically formed through the cyclization of two amino acids and are naturally biosynthesized by a wide range of organisms, including bacteria, fungi, and marine life. These compounds are generally regarded as secondary metabolites, meaning they are not directly involved in primary metabolic processes such as growth or reproduction. Instead, they often arise as by-products during the final stages of peptide degradation or cleavage. Despite their small size, diketopiperazines exhibit a broad spectrum of biological activities and have garnered significant interest for their pharmacological potential (Martins and Carvalho, 2007). They are commonly isolated from natural sources through extraction techniques, reflecting their widespread presence in various ecosystems. The structural simplicity and diverse bi-

oactivity of cyclic dipeptides make them important candidates for drug discovery and biochemical research.

Many papers report the identification of compounds belonging to the diketopiperazines isolated from *E. nigrum* strains (Perveen et al., 2017; Qader et al., 2021; Fatima et al., 2016). Gaining a deeper understanding of the chemical characteristics and biological activities of these compounds offers valuable insights that can drive the development of innovative therapeutic agents for various diseases. Furthermore, their identification and isolation hold significant promise for uncovering new drug candidates, particularly in the fight against the growing challenge of drug resistance in both pathogenic microorganisms and cancer cells.

Epicoccin A-D, isolated from *E. nigrum* strain demonstrate antimicrobial activity towards *Bacillus subtilis* (Zhang et al., 2007). Six other diketopiperazines were identified in the cultural broth of another *E. nigrum* isolate. **Epicoccin F-H** and **diphenylalazine A** demonstrated inhibitory activity over the HIV-1 replications in C8166 cells (Guo et al., 2009). **Epicorazine A**, isolated from *E. nigrum* demonstrates significant antimicrobial activity towards Gram-positive bacteria, including some antibiotic-resistance strains such as *Staphylococcus aureus* (methicillin-resistant) and *Enterococcus* sp. (resistant to vancomycin). The compound has also demonstrated inhibitory effect over the growth of *Candida albicans* (Defflieux et al., 1978, Baute et al., 1978). **Epicorazine A** was reported to inhibit the growth of the phytopathogenic fungus *Ustilago maydis*, causing corn smut leading to reduced corn yields and economic losses. The compound had potent cytotoxic effect on mice lymphoma cell line and slight cytotoxicity towards human lymphoma and leukemia cell lines (Harwoko et al., 2021).

Diterpenes

Diterpenes, characterized by their extensive structural complexity and variability, have garnered increasing interest in the field of drug discovery. Their broad spectrum of significant biological activities—ranging from cytotoxic and multidrug-resistance (MDR) reversing effects to antiviral, immunomodulatory, and anti-inflammatory properties—underscores their therapeutic potential. As a result, diterpenes are being intensively investigated as promising lead compounds for the development of novel pharmacological

agents targeting a variety of diseases (Zhou et al., 2020).

Diterpenes isolated from marine-derived *Epicoccum* sp. were object of identification and evaluation of biological activities. It was established that two of the isolated compounds demonstrated significant cytotoxic activity towards human epidermis carcinoma cell line and against a classic multidrug resistant cell line (Xia et al., 2012).

Taxol, a diterpenoid with potent anticancer activity, was initially isolated from the plant tissues of *Taxus brevifolia*. While its efficacy against various cancers is well-established, Taxol has also been explored for its potential therapeutic applications in non-cancerous conditions, such as neurodegenerative disorders and polycystic kidney disease. An endophytic *E. nigrum* (strain SS2) was reported to produce taxol (Somjaipeng et al., 2015). Later, various approaches were applied in order to increase the taxol yield during cultivation. With the employment of gamma irradiation mutagenesis and immobilization the taxol yield was increased nearly 22-fold compared to the initial titer of the start strain (El-Sayed et al., 2020).

Biotechnological advances in producing *Epicoccum nigrum* pigments for the food industry

Growing public concern over human health and environmental safety — including evidence linking the consumption of synthetic food colorants to attention deficit/hyperactivity disorder symptoms in children — is fueling the search for more sustainable alternatives (Nigg et al., 2012). However, despite this increasing demand, the dyes and pigments market continue to be dominated by synthetic, petroleum-based compounds. Biotechnological approaches, while promising, often face the challenge of higher production costs compared to conventional chemical synthesis. Natural pigments often exhibit notable bioactivities and greater biocompatibility. While plants have historically been the main pigment source, their use is limited by seasonal production, batch variability, and high costs. In contrast, microbial pigments offer a wide range of colors and bioactivities, while avoiding many of these challenges (Lagashetti et al., 2019; Reddy et al., 2021). Fungal pigments are broadly classified into carotenoids and the structurally diverse polyketide class of secondary metabolites. Notably, the pigments derived from the *Monascus* genus, representative of the polyketide group, have been utilized for centuries as natural food colorants. Earlier studies

have highlighted the potential of pigment-producing genera beyond *Monascus*, whose colors closely resemble some commercially available food colorants, particularly in the yellow range (Mapari et al., 2006). *Epicoccum* is one such genus, previously reported to produce a range of secondary metabolites, including pigments of carotenoid and/or polyketide origin, exhibiting hues across the red, orange, and yellow spectra (Mapari et al., 2008). In the available data there are several reports on the pigment production of *E. nigrum*. The synthesis of these pigments, mainly polyketides, carotenoids and flavonoids in various ratios is highly dependent on the cultivation conditions and the genetics of the strain employed (Bahrim et al., 2007; Mapari et al., 2008). An *E. nigrum* isolate was reported to produce **orevactaene** (Kaur et al., 2019). Orevactaene is a water-soluble polyketide pigment with yellow coloring which does not belong to the carotenoid-related compounds. It drags the scientific interest in the recent years due to the fact that the synthetic yellow pigments used in manufacturing, e.g. tartrazine usually are highly toxic and represent a major health risk for the consumer thus leading to the need of discovering natural non-toxic alternatives. The strain was able to produce 52.78 UA/g substrate during cultivation on rice (Kaur et al., 2019). Usually, the metabolic pathways for pigment synthesis lead to mycotoxin production alongside the pigment synthesis. The lack of proven mycotoxin synthesis with the orevactaene production is an advantage for the possibility of application of *E. nigrum* (Mapari et al., 2009a; Dufosse et al., 2014). The yellow orevactaene pigment produced by *E. nigrum* was found to be sensitive to both temperature and pH variations. It exhibited instability at elevated temperatures and under acidic conditions, with its stability improving as the pH moved closer to neutral. These findings indicate that orevactaene is sensitive to heat and pH, and that noticeable changes in color intensity may occur in products subjected to heat processing (Kaur et al., 2023).

Epipyron A was found to be one of the pigments synthesized by *E. nigrum* ABI-F55-1 (Carboue et al., 2025). Compared to turmeric, which served as the control, the *Epicoccum* pigment extract containing epipyron A demonstrated greater stability at pH levels 3 and 7 in both citrate buffer and soft drink model, highlighting its potential as a photostable colorant (Mapari et al., 2009b). It was also established that the greater pigment yields were achieved when solid-state fermenta-

tion was used as cultivation method. Also, the pigment production is dependable on the cultivation conditions, strain's genetics and on the media composition (Carboue et al., 2025). Another important feature of the pigment compounds derived from *E. nigrum* is that very often they also demonstrate antimicrobial activity (Fan et al., 2024; Lee et al., 2024).

Conclusion

In conclusion, *Epicoccum nigrum* stands out as a globally distributed ascomycete fungus with substantial biotechnological potential, primarily due to its ability to synthesize a wide variety of biologically active secondary metabolites. Its strong antagonistic effects against numerous phytopathogens emphasize its promise as a sustainable biocontrol agent, offering an environmentally friendly alternative to conventional chemical pesticides. Additionally, the production of natural pigments and bioactive compounds by this fungus provides valuable opportunities for replacing synthetic additives in the agricultural, food, and cosmetic industries.

Beyond its agricultural and industrial relevance, emerging evidence highlights the potential of *E. nigrum* metabolites in pharmaceutical applications. Several compounds isolated from this fungus have demonstrated significant antimicrobial, antioxidant, anticancer, and antiviral activities. Notably, preliminary studies suggest that certain metabolites exhibit inhibitory effects against viral agents, including HIV, and possess cytotoxic properties that could be harnessed for anticancer therapies. These findings position *E. nigrum* as a promising source for the development of novel therapeutics targeting a range of conditions, from infectious diseases to malignancies.

Recent advances in genomics, metabolomics, and bioengineering have begun to unravel the complex biosynthetic pathways involved in metabolite production, enabling more targeted approaches to enhancing bioactive compound yields. Continued investigation into the molecular mechanisms underlying *E. nigrum*'s bioactivities will be critical to fully exploiting its potential. Ultimately, the integration of *E. nigrum* into biotechnological frameworks could significantly contribute to the advancement of sustainable agriculture, eco-friendly industrial products, and innovative medical therapies. As research progresses, *E. nigrum* may emerge not only as a key player in biological control strategies but also as a valuable

platform for drug discovery and the development of next-generation therapeutics.

Acknowledgement

This research was funded by Bulgarian Ministry of Education and Science under the National Research programme “Young Scientists and Post-doctoral Students—2”, approved by DCM #206/07.04.2022

References

- Ahmed, E.A., Alzahrani, A.M., Abdelsalam, S.A., Ibrahim, H.M. 2024. Flavipin from fungi as a potential inhibitor of rheumatoid arthritis signaling molecules. *Inflammopharmacology*, 1171-1186.
- Angilè, F., Riolo, M., Cacciola, S.O. et al. 2025. Evaluation of the Effects of *Epicoccum nigrum* on the Olive Fungal Pathogens *Verticillium dahliae* and *Colletotrichum acutatum* by 1H NMR-Based Metabolic Profiling. *Journal of Fungi* 11, 129.
- Arnold, E. 2007. Understanding the diversity of foliar endophytic fungi: progress, challenges, and frontiers. *Fungal Biology Reviews*, 21, 51–66
- Bahrim, G., Geanta, R. and Bleoanca, I. 2007. The metabolic response of yeast as a model organism to *Epicoccum nigrum* pigments antioxidant activity, *Innovative Romanian Food Biotechnology*, 1, 13.
- Baldzhieva, R., Brazkova, M., Blazheva, D. et al. 2024. Growth Kinetics Modeling and Evaluation of Antiphytogenic activity of Newly Isolated Fungus *Epicoccum nigrum* Associated with Dryad's Saddle (*Polyporaceae*). *Agriculture*, 14, 2179.
- Baute, M. A., Deffieux, G., Baute, R., Neveu A. 1978. New antibiotics from the fungus *Epicoccum nigrum*. I. Fermentation, isolation and antibacterial properties. *Journal of Antibiotics*, 31, 1099-1101.
- Bell, P., Karuso, P. 2003, Epicocconone, A Fluorescent Compound from the Fungus *Epicoccum nigrum*, *Journal of the American Chemical Society* 125, 9304-9305.
- Brown, A.E., Finlay, R., Ward, J.S. 1987. Antifungal compounds produced by *Epicoccum purpurascens* against soil-borne plant pathogenic fungi. *Soil Biology and Biochemistry*, 19, 657-664.
- Carboue, Q., Besaury, L., Petracco, E., et al. 2025, Pigments production from a newly isolated psychrotrophic strain of *Epicoccum nigrum* grown on non-sterile exhausted sugar beet pulp

- through solid state fermentation, *Chemical Engineering Journal*, 507, 160682.
- Choi, H.Y., Veal, D.A., Karuso, P. 2006. Epicocconone, a new cell-permeable long Stokes shift fluorescent stain for live cell imaging and multiplexing *Journal of Fluorescence*, 16, pp. 475-482.
- Christova, P., Slavov, S. 2021. *Epicoccum nigrum* – isolation, characterization and potential biological control of *Botrytis cinerea*, *Bulgarian journal of agricultural science*, 27, 693-698
- da Silva Araújo, F.D., de Lima Fávoro, L.C., Araújo, W.L. et al. 2012. Epicolactone–natural product isolated from the sugarcane endophytic fungus *Epicoccum nigrum*. *European Journal of Organic Chemistry* 27, 5225-5230.
- Deffieux, G., Baute, M. Baute, A R. 1978. New antibiotics from the fungus *Epicoccum nigrum*. II. Epicorazine A: Structure, elucidation and absolute configuration. *Journal of Antibiotics* 31, 1102-1105.
- Del Frari, G., Cabral, A., Nascimento, T. et al. 2019. *Epicoccum layuense* a potential biological control agent of esca-associated fungi in grapevine. *PLoS ONE*, 14, e0213273
- Devadiga, N., Fouillaud, M., Dufosse, L. et al. 2024, In silico studies on *Epicoccum* spp. secondary metabolites as potential drugs for mucormycosis. *Results in Chemistry*, 101420.
- Dufosse, L., Fouillaud, M., Caro, Y., et al. 2014, Filamentous fungi are large-scale producers of pigments and colorants for the food, *Current Opinion on Biotechnology*, 26, 56-61.
- Elmer, P. A. G., Alcock, E. A., Parry, F. 2001. *Epicoccum nigrum* as a biological control agent and as a source of anti-microbial metabolites. In: *Proc of 13th Biennial Australas Plant Pathology Conference*, Cairns, Australia, 24–27 September 2001
- El-Sayed, E.-S. R., Zaki, A. G., Ahmed, A. S., & Ismaiel, A. A. 2020. Production of the anti-cancer drug taxol by the endophytic fungus *Epicoccum nigrum* TXB502: enhanced production by gamma irradiation mutagenesis and immobilization technique. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 104, 6991-7003.
- El-Sharkawy H.A., Rashad Y.M., Elazab N.B. 2023. Biocontrol potential of the endophytic *Epicoccum nigrum* HE20 against tripe rust of wheat. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 194, 105517.
- Fan, A., Zhong, B., Liu, D., et al. 2024, Biosynthesis of Epipyron A reveals a highly specific membrane-bound fungal C-Glycosyltransferase for Pyrone Galactosylation, *Organic Letters*, 26, 1160-1165
- Fatima, N., Ismail, T., Muhammad, S.A. et al. 2016. *Epicoccum* SP., an emerging source of unique bioactive metabolites *Acta Poloniae Pharmaceutica*, 73, pp. 13-21.
- Fávoro, L. C., deMelo, F. L., Aguilar-Vildoso, C. I., Araújo, W. L. 2011. Polyphasic analysis of intraspecific diversity in *Epicoccum nigrum* warrants reclassification into separate species. *PLoS ONE*, 6(8), e14828
- Fávoro, L. C., Sebastianes, F. L., Araújo, W. L. 2012. *Epicoccum nigrum* P16, a sugarcane endophyte, produces antifungal compounds and induces root growth. *PLoS ONE*, 7, e36826.
- Fernández-Lobato, L., Ruiz-Carrasco, B., Tostado-Véliz, M. et al. 2024. Environmental Impact of the Most Representative Spanish Olive Oil Farming Systems: A Life Cycle Assessment Study. *Journal of Cleaner Production* 442, 141169.
- Guo, H., Sun, B., Gao, H., Chen, X., Liu, S., Yao, X., Liu, X., & Che, Y. 2009. Diketopiperazines from the Cordyceps-colonizing fungus *Epicoccum nigrum*. *Journal of natural products*, 72 (12), 2115–2119.
- Harwoko, H., Daletos, G., Stuhldreier, F., et al. 2021. Dithiodiketopiperazine derivatives from endophytic fungi *Trichoderma harzianum* and *Epicoccum nigrum*, *Natural Product Research*, 35:2, 257-265.
- Hashem, M. 2004. Biological control of two phytopathogenic fungal species isolated from the rhizoplane of soybean (*Glycine max*). *Czech Mycology*, 56, 223–238
- Jensen, B. D., Knorr, K., Nicolaisen, M. 2016. *In vitro* competition between *Fusarium graminearum* and *Epicoccum nigrum* on media and wheat grains. *European Journal of Plant Pathology*, 146, 657–670
- Kaur, S., Panesar, P.S., Gurumayum, S., Rasane, P. and Kumar, V. 2019. Optimization of aqueous extraction of oreovactaene and flavanoid pigments produced by *Epicoccum nigrum*. *Pigment & Resin Technology*, 48, 301-308.
- Kaur, S., Panesar, S.P., Gurumayum, S., et al. 2023. Stability kinetics of oreovactaene pigments produced by *Epicoccum nigrum* in solid-state fermentation. *Open Chemistry*, 21, 20230166
- Kwon, H.-J., Choi, E.H., Choi, U., Park S.-H. 2023. Biological production of epicoccamide-aglycone and its cytotoxicity. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 96, 129524.

- Lagashetti, A.C., Dufossé, L., Singh, S.K., Singh, P.N. 2019. Fungal pigments and their prospects in different industries. *Microorganisms*, 7, 604.
- Lee, A.J., Hammond, J., Sheridan, J., et al. 2024. Antifungal Activity of Disalt of Epipyron A from *Epicoccum nigrum* Likely via Disrupted Fatty Acid Elongation and Sphingolipid Biosynthesis. *Journal of Fungi*, 10, 597.
- Li, Y., Xia, L. Q., Wang, Y. N. et al. 2013. The inhibitory effect of *Epicoccum nigrum* strain XF1 against *Phytophthora infestans*. *Biological Control*, 67, 462–468
- Lui, D. 2024. Classification of medically important fungi, Molecular Medical Microbiology, 3rd edition, pp. 2763–2777.
- Mapari, S. A. S., Meyer, A. S., & Thrane, U. (2008) Evaluation of *Epicoccum nigrum* for growth, morphology and production of natural colorants in liquid media and on a solid rice medium. *Biotechnology Letters*, 30(12), 2183–2190.
- Mapari, S., Meyer, A., Thrane, U., Frisvad, J. 2009a, Identification of potentially safe promising fungal cell factories for the production of polyketide natural food colorants using chemotaxonomic rationale, *Microbial Cell Factories*, 8, 24.
- Mapari, S.A.S., Meyer, A.S., Thrane U. 2009b. Photostability of Natural Orange–Red and Yellow Fungal Pigments in Liquid Food Model Systems *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57, 6253–6261.
- Mapari, S.A.S., Meyer, A.S., Thrane, U. 2006. Colorimetric characterization for comparative analysis of fungal pigments and natural food colorants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 7028–7035.
- Mardigal, C., Tadeo, J.L., Melgarejo, P. 1991, Relationship between flavipin production by *Epicoccum nigrum* and antagonism against *Monilinia laxa*. *Mycological Research*, 95, 1375–1381.
- Martins, M., Carvahlo, I. 2007. Diketopiperazines: biological activity and synthesis. *Tetrahedron*, 63, 9923–9932.
- Nigg, J.T., Lewis, K., Edinger, T. et al. 2012. Meta-analysis of attention-deficit/hyperactivity disorder or attention-deficit/hyperactivity disorder symptoms, restriction diet, and synthetic food color additives *Journal of the American Academy of Child and Adolescent Psychiatry*, 51, 86–97.
- Ogórek, R., Płaskowska, E. 2011. *Epicoccum nigrum* for biocontrol agents in vitro of plant fungal pathogens. *Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences*, 76(4), 691–697
- Perveen, I., Raza, M. A., Iqbal, T. et al. 2017. Isolation of anticancer and antimicrobial metabolites from *Epicoccum nigrum*; endophyte of *Ferula sumbul*. *Microbial Pathogenesis*, 110, 214–224
- Piecuch, A., Ogórek, R., Dyląg, M. et al. 2020. *Epicoccum nigrum* Link as a potential biocontrol agent against selected dermatophytes *Acta Mycologica*, 55, 5516.
- Qader, M.M., Hamed, A.A., Soldatou, S. et al. 2021. Antimicrobial and antibiofilm activities of the fungal metabolites isolated from the marine endophytes *Epicoccum nigrum* M13 and *Alternaria alternata* 13A *Marine Drugs*, 19 (4), p. 232,
- Randrianjatovo, I., Girbal-Neuhauser, E., Marcato-Romain, C.-E. 2015. Epicocconone, a sensitive and specific fluorescent dye for *in situ* quantification of extracellular proteins within bacterial biofilms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 99, 4835–4844.
- Reddy, M.S.B., Ponnamm, D., Choudhary, R., Sadasivuni, K.K. 2021. A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds. *Polymers*, 13, 1105,
- Roth, M.G., Westrick, N.M., Baldwin, T.T. 2023. Fungal biotechnology: From yesterday to tomorrow. *Frontiers in Fungal Biology*, 4, 1135263.
- Schapman, D., Perraudeau, C., Benard, M. et al. 2017. Characterization of fluorescent synthetic epicocconone-based dye through advanced light microscopies for live cell imaging applications, *Dyes and Pigments*, 141, 394–405.
- Schulz, B., Boyle, C. 2005. The endophytic continuum. *Mycological Research*, 109, 661–686
- Singh, A., Chaudhary, S., Shankar, A., Prasad, V. 2019. Polyketide and Its derivatives, *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering*, 219–227.
- Somjaipeng, S., Medina, A., Kwaśna, H., et al. 2015. Isolation, identification, and ecology of growth and taxol production by an endophytic strain of *Paraconiothyrium variabile* from English yew trees (*Taxus baccata*). *Fungal Biology*, 119, 1022–1031.
- Talontsi, F.M., Dittrich, B., Schöffler, A., et al. 2013. Epicoccolides: Antimicrobial and Antifungal Polyketides from an Endophytic Fungus *Epicoccum* sp. Associated with *Theobroma cacao*†. *European Journal of Organic Chemistry*, 3174–3180.
- Wright, A.D., Osterhage, C., König, G. M. 2003. Epicoccamide, a novel secondary metabolite from

jellyfish-derived culture of *Epicoccum purpurascens*, *Organic & Biomolecular Chemistry*, 1(3), 507–510.

Xia, X., Zhang, J., Zhang, Y. et al. 2012. Pimarane diterpenes from the fungus *Epicoccum* sp. HS-1 associated with *Apostichopus japonicus*. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 22(8): 3017-3019.

Zhang Y., Liu S., Che Y., Liu X. 2007. Epicoccin A-D, Epipolythiodioxopiperazine from a Cordiceps-Colonizing Isolate of *Epicoccum nigrum*, *Journal of Natural Products*, 70, 1522-1525

Zhou, D., Guo T., Li N. 2020 Jatrophone diterpenes from Euphorbiaceae family, *Studies in Natural Products Chemistry*, 65, 301-348.

Radka Baldzhieva (radolina_@abv.bg)
Petya Stefanova (petyastefanova@uft-plovdiv.bg)
Mariya Brazkova (mbrazkova@uft-plovdiv.bg)
Department of Microbiology and Biotechnology
University of Food Technologies
26, Maritza Blvd.
4002, Plovdiv
Bulgaria



МЕТОДИКА ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ЧЕСТОТАТА И РАСТЕРНАТА СЪТЪПКА ПРИ ЛАЗЕРНО МАРКИРАНЕ НА СТОМАНИ

Цанка Златева-Петкова

METHODOLOGY FOR INVESTIGATING THE INFLUENCE OF FREQUENCY AND RASTER STEP IN LASER MARKING OF STEEL

Tsanka Zlateva-Petkova

ABSTRACT: The research concerns the process of fiber laser marking of C60 structural steel samples, which is widely used in industry. The influence of frequency and raster step on the contrast of the marking is studied. Graphs of the experimental dependences of the contrast on frequency and raster step for three power densities have been constructed. A research methodology has been developed, which, in addition to the present study, can be applied to study the influence of other quantities on the contrast of the marking. Working intervals of frequency and raster step for three power densities have been determined. The results can be used by operators of laser technological systems and technologists.

Key words: laser marking, fiber laser, C60 steel, contrast, frequency, raster step

Въведение

Глобализацията на производството и търговията поставя нови изисквания към маркировката на изделията, които се предлагат на пазара. Липсата на маркировка затруднява, а в някои случаи и невъзможно контролирането на качеството и обема на продукцията. Маркировката е необходима на производителя за популяризиране на марката и на потребителя като гаранция за качество и източник на информация за параметрите на продукта. Основно изискване към маркировката е да притежава необходимия контраст и да съхрани информацията през цялото време на експлоатация [Sobotova L. 2017, Chirkova O. 2018, Konchus D. 2021, Sobotova, L. 2015, Pandey M. 2023, Валиулин А. 2007].

Предлагат се различни методи за маркиране – ударно-механични, електрохимични, електроерозионни, ситопечат, тампонен печат, лепене на етикети, с лазер. Лазерният метод е иновативен, високотехнологичен и гъвкав метод. Поради предимствата му пред традиционните методи, той е широко предпочитан в редица производства.

Основните трудности са свързани с определянето на подходящите работни параметри за реализиране на процеса лазерно маркиране.

Това изисква широк спектър от експериментални изследвания за получаване на необходимите параметри [Lazov L. 2007, Antonczak A. J., 2013].

Лазерното маркиране широко се използва за изделия от метали и сплави, включително стомани. Редица автори са изследвали този процес:

В публикация [Kuřera M. 2015], авторите са изследвали влиянието на лазерното маркиране върху повърхност, структура и корозионни свойства на неръждаема стомана. Експериментите са проведени с импулсен фибър лазер SPI G3. Изследвали са влиянието на честотата и продължителността на импулсите, импулсната енергия и импулсната мощност върху процеса. Използвали са сканиращ електронен микроскоп за анализ на маркираните области.

В научния доклад [Atanasov A. 2024], авторите са систематизирали основните методи за лазерно маркиране. Показани са предимствата на лазерния метод пред другите методи за маркиране. Проведени са експериментални изследвания с CuBr лазер (лазер на пари на меден бромид) за специфични детайли на машиностроенето. Дадени са работни технологични параметри за тяхното маркиране.

В статия [Lazov L. 2012], авторите са изследвали процеса на лазерното маркиране на

движещи се изделия от инструментална стомана. Получени са експериментални зависимости на контраста на маркировката от плътността на мощността и скоростта на маркиране. Експериментите са проведени с импулсен фибър за скорости на движение на изделията, използвани в производствени условия.

В публикация [Angelov, Petrov N. 2021], авторите са изследвали процеса на лазерно маркиране чрез топене на проби от въглеродна инструментална стомана C110W. Експериментите са проведени с фибър лазер и лазер на CuBr. Посредством растерен метод са маркирани полета от квадрати за различни стойности на коефициента на припокриване и плътността на мощността. Контрастът на маркировката се определя за всеки квадрат. От получените експериментални данни са начертани графики на зависимостта на контраста от коефициента на припокриване за три плътности на мощността. Сравнени са получените резултати за двата лазера и индиректно се анализира влиянието на дължината на вълната. Определени са работните интервали на коефициента на припокриване за изследваните плътности на мощността за двата лазера, при които се получава оптимален контраст в зоната на обработка.

Както се вижда от изследванията на авторите, има много неизследвани проблеми в областта на лазерно маркиране на сплави. За всеки конкретен случай на вид стомана, тип на лазера и метод на маркиране трябва да се правят изследвания за оптимизиране на процеса. Добре би било разработената методика на експерименталните изследвания да може да се приложи за различни видове стомани и типове лазери.

Цел на статията е да се предложи методика за експериментални изследвания на процеса лазерно маркиране на стомани, да се изследва влиянието на честотата и растерната стъпка върху контраста при растерно маркиране на образци от стомана и да се определят работни интервали за тези величини.

Изложение

За оценяване на качеството на маркировката се използват редица критерии: контраст на маркировката, хомогенност, яснота и отчетливост на линиите, дълготрайност и др. Основен критерий е контраста на маркировката.

Контрастът на лазерната маркировка на образци от стомана се определя от редица параметри като едни от тях са растерна стъпка и честота.

Растерната стъпка се дефинира като разстояние между две съседни сканиращи линии при растерно маркиране. Тя играе важна роля върху крайния резултат при лазерно маркиране. При по-малки растерни стъпки се увеличава припокриването на лазерния лъч при растерно маркиране, което води до получаване на по-голяма енергия в зоната на въздействие. По-големите растерни стъпки водят до получаване на по-малко количество енергия в зоната на обработка, което понякога води до невисок или недостатъчно висок контраст на получената маркировка. Когато растерната стъпка е по-голяма, е необходимо по-малко време за извършване на маркировката в сравнение с по-малката растерна стъпка. Все пак разликата между растерната стъпка и диаметъра на работното петно не трябва да бъде по-голяма от разделителната способност на човешкото око, защото се нарушава условието за хомогенност на маркировката.

Процесът на лазерно маркиране на образци от стомана зависи от честотата на лазера. Тя влияе върху дълбочината на получената маркировка и контраста. Така например импулсната мощност на лазера е по-голяма при ниски честоти, което води до по-голяма дълбочина на получената маркировка в сравнение с високите честоти. Възможно е да се получи топене на материала или изпарение с образуване на канали. При използване на по-високи честоти е възможно да се получи лазерно маркиране чрез окисляване за някои видове стомани. Всички тези методи на лазерно маркиране зависят и от плътността на мощността и скоростта.

1. Материал

Експерименталните изследвания се отнасят за образци от стомана C60. Тя има широко приложение в индустрията. Използва се за направа на твърдо валцувани вагонни колела, работни ролки за горещо валцови мелници, шпиндели, стоманени бадажи, съединителни дискове, пружинни пръстени на амортизатори, заключващи шайби, регулиращи шайби, регулиращи накладки и други части, към които има високи изисквания за якост и устойчивост на износване. В таблица 1 е представен химическият състав на стоманата. Тя е високо въгле-

родна конструкционна стомана. Има сравнително високо съдържание на манган, което води до подобряване на закаляемостта, якостта на опън и износоустойчивостта на стоманата.

Таблица 1. Химически състав на конструкционна стомана С60

№	Елемент	Съдържание, %
1	C	0.57 - 0.65
2	Si	0.17 - 0.37
3	Mn	0.50 - 0.80
4	Ni	< 0.30
5	S	< 0.04
6	P	< 0.35
7	Cr	< 0.25
8	Cu	< 0.30
9	As	< 0.08
10	Fe	Баланс

2. Лазерна система

Експериментите се извършват с лазерна технологична система с фибър лазер. Основните й параметри са дадени в таблица 2. Лазерната система има висока точност на позициониране и добра повтораемост. Фибър лазерът е съвременен лазер с лъчение в близката инфрачервена област и работи в импулсен режим. Отличава се с изключително високо качество на лъчението, висока честота и добър к.п.д.

Таблица 2. Параметри на лазерната система с фибър лазер

№	Параметър	Стойност
1	Мощност P , W	20
2	Честота ν , kHz	80
3	Продължителност на импулсите τ , ns	100
4	Импулсна енергия E_p , mJ	0,25
5	Импулсна мощност P_p , kW	2,5
6	Диаметър на работното петно d , μm	30
7	Точност на позициониране, μm	2,5
8	К.П.Д., %	40

3. Методика на експерименталните изследвания

Експериментите се извършват в две направления:

А. Изследване на влиянието на честотата върху контраста на маркировката.

Изследванията протичат през следните етапи:

- Проектира се матрица за провеждане на експериментите. Тя се състои от 3 реда с по

8 квадрата със страна 10 mm, върху които ще се маркират зони с различни стойности на честотата и плътността на мощността. Останалите параметри се поддържат постоянни.

- Подготвят се образци от изследваната стомана с подходящи размери.

- Маркират се всичките 24 квадрата посредством фибър лазера върху изработените образци от стомана С60.

- Определя се контраста на маркировката на всеки квадрат като се извършват 5 измервания за всеки квадрат и се определя средната стойност на контраста за него.

- Чертаят се графики на зависимостта на контраста от честотата за три плътности на мощността. Анализират се и се обобщават получените резултати.

- Определят се работни интервали на честотата за трите плътности на мощността.

В. Изследване на влиянието на растерната стъпка върху контраста на маркировката.

Изследванията протичат през аналогични етапи:

- Извършва се проектиране на матрица за провеждане на експериментите. Тя се състои от 3 реда с по 8 квадрата със страна 10 mm, върху които ще се маркират зони с различни стойности на растерната стъпка и плътността на мощността. Останалите параметри се поддържат постоянни.

- Подготвят се образци от изследваната стомана.

- Маркират се всичките 24 квадрата посредством фибър лазера върху изработените образци от стомана С60.

- Определя се контраста на маркировката на всеки квадрат.

- Чертаят се графики на зависимостта на контраста от растерната стъпка за три плътности на мощността. Анализират се и се обобщават получените резултати.

- Определят се работни интервали на растерната стъпка за трите плътности на мощността.

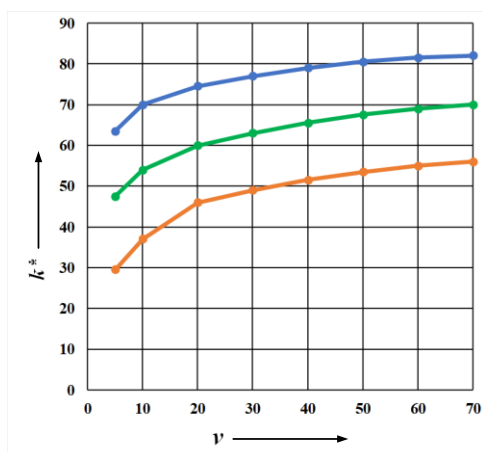
4. Експериментални резултати

Съгласно разработената методика се провежда експериментални изследвания.

За изследване на влиянието на честотата върху контраста бяха лазерно маркирани области. Честотата се изменяше в интервала от 5 kHz до 70 kHz. Експериментите са за три плътности на мощността: $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ и $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$. След определяне на

контраста за всеки маркиран квадрат бяха построени графики на зависимостта на контраста от честотата (виж фиг. 1). От тях могат да се направят следните изводи:

- С увеличаване на честотата се наблюдава нелинейно нарастване на контраста. Кривата в интервала от 5 kHz до 20 kHz е значително по-стръмна от тази в интервала от 20 kHz до 70 kHz. Дължи се на различния импулсен коефициент на припокриване. И в двата интервала той нараства, но за втория интервал темпът на нарастване е много малък;
- За плътност на мощността $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, контрастът се изменя от 29,5 % до 56 % за целия интервал на честотата. За плътност на мощността $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, контрастът варира от 47,5 % до 70 %. За плътност на мощността $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, промяната на контраста е в интервала от 63,5 % до 82 %;
- Получени са следните работни интервали на честотата:
от 34 kHz до 70 kHz за $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;
от 7 kHz до 70 kHz за $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;
от 5 kHz до 70 kHz за $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;



Фиг. 1. Графики на зависимостта на контраста от честотата: оранжева – $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$; зелена – $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ и синя – $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$.

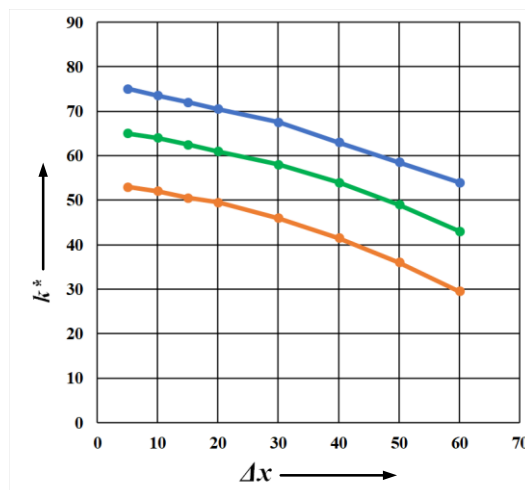
Следващата стъпка съгласно поставената цел бе да се изследва влиянието на контраста. Растерно маркирани бяха различни области като растерната стъпка се изменяше в интервала от 5 μm до 60 μm . Експериментите са за три плътности на мощността: $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ и $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ (виж фиг. 2). След определяне на контраста за всеки марки-

ран квадрат бяха построени графики на зависимостта на контраста от растерната стъпка (виж фиг. 3). От анализа им следва:

- С увеличаване на растерната стъпка се наблюдава нелинейно намаляване на контраста. Кривата в интервала от 5 μm до 30 μm е значително по-стръмна от тази в интервала от 30 μm до 60 μm . Обяснява се с факта, че сканираният коефициент на припокриване има отрицателни стойности за стъпки, които са по-големи от 30 μm ;
- За плътност на мощността $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, контрастът се изменя от 53 % до 29,5 % за целия интервал на растерната стъпка. За плътност на мощността $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, контрастът варира от 65 % до 43 %. За плътност на мощността $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$, промяната на контраста е в интервала от 75 % до 54 %;
- Получени са следните работни интервали на растерната стъпка:
от 5 μm до 20 μm за $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;
от 5 μm до 48 μm за $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;
от 5 μm до 60 μm за $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$;



Фиг. 2. Лазерно маркиран образец от стомана S60: 1-ви ред – $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$; 2-ри ред – $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ и 3-ти ред – $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$.



Фиг. 3. Графики на зависимостта на контраста от растерната стъпка: оранжева – $0,85 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$; зелена – $1,42 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$ и синя – $1,98 \cdot 10^{10} \text{ W/m}^2$.

Заклучение

Проведеното изследване показва, че както честотата, така и растерната стъпка значително влияят върху контраста на лазерното маркиране върху конструкционна стомана С60. Чрез систематичен анализ на тези параметри в три плътности на мощността са установени оптимални работни интервали, предлагащи практически насоки за подобряване на качеството на маркиране в индустриални приложения. Това изследване не само предоставя конкретни отговори на първоначалната цел по отношение на ролята на лазерните параметри при маркиране на контраста, но също така полага основата за по-широки изследвания на други влияещи фактори като продължителност на импулса, скорост на сканиране или фокус на лъча.

На практика идентифицираните диапазони на параметрите позволяват на операторите и технолозите да прецизират своите лазерни системи за подобрена четливост на маркировките, особено в критични за качеството сектори като автомобилостроенето и производството. Въпреки това, приложимостта на тези констатации в момента е ограничена до стомана С60 и използваната специфична лазерна система. Необходими са допълнителни проучвания, за да се провери преносимостта на тези заключения към други материали и лазерни технологии. Разширяването на методологията до по-широк диапазон от работни условия и материали ще бъде от ключово значение за разработването на цялостна рамка за оптимизиране на процесите на лазерно маркиране.

Литература

1. Sobotova L., M. Badida., 2017 "Laser marking as environment technology," *Open Engineering*, 7:303–316, DOI: <https://doi.org/10.1515/eng-2017-0030>
2. Chirkova O., D. Konchus, A. Sivenkov, 2018, Influence of laser marking on the properties of 08Kh18N10 steel surface, *Metalloobrabotka*; 4(106): 21–27.
3. Konchus D., E. Pryakhin, E. Sivenkov, 2021 "Structural variations on the surface of metallic products at laser marking," *Surface Processing and Coating Application, CIS Iron and Steel Review*; 22: 96–101,

https://rudmet.net/media/articles/Article_CIS_Vo1.22_21_96-101.pdf (15.02.2025)

4. Sobotova, L., P. Demec, 2015, "Laser Marking of Metal Materials," *MM Science Journal*, 808-812, DOI: 10.17973/MMSJ.2015_12_201410
5. Pandey M., B. Doloi, "Experimental investigation into fiber laser marking on titanium alloy (Ti6AL4V)," 2023, *Manufacturing Technology Today*, Vol. 22, No. 6, DOI: <https://doi.org/10.58368/MTT.22.6.2023.61-67>
6. Валиулин А., С. Горный, Ю. Гречко, и т. д., 2007 "Лазерная маркировка материалов," *Научно-технический журнал Фотоника*, выпуск № 3.
7. Lazov L., N. Angelov, 2007, "Main factors determining the quality of the marking of metals and alloys," *International Scientific Conference Amtech'07, Gabrovo, November 23-24*, I: 102-107.
8. Antonczak AJ, M. Nowak., et al., 2013 "Laser-induced color marking of stainless steel," *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*, 8703, DOI: 10.1117/12.2014977
9. Kučera M., M. Švantnera, E. Smazalová, 2015 "Influence of laser marking on stainless steel surface and corrosion resistance", *Lasers in Manufacturing Conference*, pp. 1 – 8
10. Atanasov A.; A. Lengerov, 2024, "Analysis of the methods for laser marking in mechanical engineering", *AIP Conference Proceedings*, 2980, 060003, <https://doi.org/10.1063/5.0186439>
11. Lazov L., N. Angelov, 2012 "Influence of some technological parameters on the contrast of laser marking on the fly", *Laser Physics*, November 2012, 22(11), DOI: 10.1134/S1054660X12110084
12. Angelov Petrov N., L. Lazov, E. Teirumnieks, 2021 "Influence of the Overlap Coefficient on the Contrast in Laser Marking of C110 Steel", *Environment Technology Resources Proceedings*, 3:15-19, DOI: 10.17770/etr2021vol3.6599

Цанка Златева-Петкова
Технически университет – Габрово
e-mail: tszlateva@abv.bg



СЪКРАЩАВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНОТО ВРЕМЕ ЗА ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ЛАЗЕРНО МАРКИРАНЕ НА НЕРЪЖДАЕМА СТОМАНА X6Cr13

Цанка Златева-Петкова

REDUCTION OF TECHNOLOGICAL TIME FOR EXPERIMENTAL RESEARCH FOR LASER MARKING OF STAINLESS STEEL X6Cr13

Tsanka Zlateva-Petkova

ABSTRACT: The possibilities of numerical and real experiments for the fiber laser marking process of steel samples are discussed. The influence of the speed and duration of the pulses on the process for X6Cr13 steel samples is studied by means of numerical experiments. The Temperaturfeld3D program is used and temperature fields in the impact zone are obtained for different values of the studied quantities. Graphs of the dependence of temperature on the speed and duration of the pulses are constructed for three power densities. Preliminary working intervals of the speed and duration of the pulses for laser marking of samples of this material are determined, which help to shorten the time for the experimental study of the influence of these two quantities on the process. Possible applications of the obtained results are indicated.

Key words: laser marking, numerical experiments, speed, pulse duration, power density.

Въведение

Лазерното маркиране е технологичен процес, който в последните години намира все по-широко приложение в индустрията благодарение на своята висока прецизност, надеждност и възможността за автоматизация. В сравнение с традиционните методи на маркиране – като механично гравирание, шамповане или химическо ецване – лазерното маркиране предлага редица предимства: безконтактна обработка, висока скорост, отлична повторемост на резултатите, минимално термично въздействие върху материала и екологичност на процеса. Това го прави изключително подходящо за маркиране на изделия в автомобилната, електронната, медицинската и хранително-вкусовата промишленост, както и в потребителския сектор [Sobotova L. 2015, Narica P. 2020, Deprez P. 2012, Ogrodnik P. 2013, Valette S. 2006, Qi J. 2003, Velotti C. 2016, Ngoc H., 2023].

Съгласно изискванията на европейските и международните стандарти, наличието на ясно четлива, устойчива и трайна маркировка е задължително условие за проследимост, идентификация и сертификация на широка гама от продукти. Тази маркировка трябва да отговаря на високи изисквания по отношение

на устойчивост във времето, четливост при различни условия и съвместимост с разнообразни материали.

За постигане на качествено и ефективно лазерно маркиране обаче е необходимо процесът да бъде прецизно оптимизиран за всеки конкретен случай – според типа материал, използвания лазерен източник, дължината на вълната, мощността, скоростта на сканиране, продължителността на импулса и други технологични параметри. Това налага провеждане на задълбочени изследвания, целящи да установят влиянието на различни величини върху крайния резултат от маркирането. В този контекст изключително важна е възможността за съкращаване на времето, необходимо за експериментални изследвания, като се използват подходящи методи и инструменти.

Сред най-ефективните подходи за намаляване на необходимото време за експерименти са числените симулации [Rohith S. 2023, Lazov L. 2013, Ganzulenko O. 2021, Lazov L. 2020]. Те позволяват предварителен анализ на процеса чрез моделиране на взаимодействието между лазерния лъч и материала, преди да се премине към реални експерименти. Числените експерименти не само намаляват броя на физическите проби, но и дават възможност за тестване на широк диапазон от параметри в контролирана

виртуална среда. Това ги прави изключително ценен инструмент при планиране и оптимизация на процеси като лазерното маркиране.

Настоящото изследване е насочено към анализ на възможностите за съкращаване на времето, необходимо за експериментални изследвания при лазерно маркиране на неръждаема стомана X6Cr13. Целта е чрез използване на софтуер за числено моделиране Temperaturfeld3D да се изследва влиянието на два ключови параметъра – скорост на сканиране и продължителност на импулса – върху температурното поле в зоната на лазерно въздействие. Получените резултати предоставят важна информация за избора на предварителни работни интервали за тези параметри, което подпомага по-бързата реализация на маркировката в реални производствени условия.

Изложение

1. Софтуер

За извършване на числените експерименти в рамките на настоящото изследване е използван специализираният софтуер Temperaturfeld3D (Белев И. 2009). Това е програма, предназначена за симулиране и изчисляване на температурни полета при лазерно въздействие върху различни материали. Софтуерът е създаден с цел да подпомага изследвания и технологични разработки в областта на лазерната обработка, където се работи с изключително малки зони на въздействие и високи плътности на мощност и енергия. Тези характеристики правят програмата особено подходяща за моделиране на процеси като лазерно маркиране, лазерно гравироване, рязане, заваряване, пробиване и други прецизни технологични операции.

За нуждите на симулацията на процеса на лазерно маркиране бе избран динамичният модел, който позволява по-точно проследяване на промените във времето на температурното поле в материала. След стартиране на програмата се зарежда основният прозорец (фиг. 1a), в който потребителят има възможност както да използва предварително съхранени данни и резултати от предишни експерименти, така и да създаде нов проект, използвайки различни типове лазери и нови материали.

Първият етап от извършването на конкретен числен експеримент е въвеждането на началните (входни) данни. Това включва ня-

колко основни категории: програмни параметри (настройки на симулацията), геометрични параметри на обработваната област, характеристики на използвания лазер (плътност на мощността, продължителност на импулсите, скорост на сканиране и др.), както и параметри на самия технологичен процес и физични свойства на материала.

След въвеждането на необходимата информация се пристъпва към самото пресмятане на температурното поле. Програмата генерира резултатите, които се визуализират в отделен прозорец „Изходни данни“ (фиг. 1b). Възможностите за анализ на резултатите са разнообразни и обхващат различни форми на визуализация и обработка. Те включват: графична апроксимация на изчислените данни, анимация на температурното развитие в материала по време на лазерната обработка, профили на температурата в определени моменти от времето, максималната достигната температура, на повърхността на обработената зона, зависимости на температурата спрямо времето, както и температурни промени в дълбочина на материала.

Тази гъвкавост на Temperaturfeld3D дава възможност за прецизен и задълбочен анализ на температурното поведение на материалите при лазерно въздействие, което е от съществено значение при оптимизацията на технологични параметри за различни видове приложения.



a)



b)

Фиг. 1. Прозорци на програмата Temperaturfeld3D: a) основен прозорец; b) прозорец „Исходни данни“.

2. Материал

Числените експерименти са за неръждаема стомана X6Cr13. Тя има широко приложение в индустрията и се използва за изработване на изделия с повишена пластичност, подложени на ударни натоварвания (хидравлични пресоци клапани, битови предмети), както и продукти, изложени на слабо агресивни среди (валели, водни разтвори на соли на органични киселини при стайна температура и др.), лопатки на парни турбини, клапани, болтове и тръби. Отличава се с добра якост и твърдост и умерена устойчивост на корозия. В таблица 1 е даден химичния състав на стоманата. Легиращият елемент, освен че я прави корозоустойчива, повишава топлоустойчивостта на стоманата. В таблица 2 са дадени някои параметри на стомана X6Cr13. Има ниски стойности на коефициентите на топлопроводност и температуропроводност, което спомага да се получават отчетливи контури при лазерна маркировка.

Таблица 1. Химичен състав на неръждаема стомана X6Cr13

№	Елемент	Съдържание, %
1	C	< 0.08
2	Cr	12 - 14
3	Mn	< 0.80
4	Ni	< 0.60
5	S	< 0.025
6	P	< 0.03
7	Si	< 0.80
8	Fe	Баланс

Таблица 2. Основни параметри на стомана X6Cr13

№	Параметър	Стойност
1	Коефициент на топлопроводност k , W/(m.K)	28
2	Плътност ρ , kg/m ³	7760
3	Специфичен топлинен капацитет c , J/(kg.K)	462
4	Коефициент на температуропроводност a , m ² /s	$7,81 \cdot 10^{-6}$

3. Лазерна система

Числените експерименти са за модерна лазерна технологична система, оборудвана с фибър лазер. Този тип лазер представлява иновативен източник на лъчение, който работи в близката инфрачервена област на спектъра, като осигурява висока ефективност и стабилност при работа. Благодарение на своята съвременна конструкция и технологични предимства, фибър лазерите се утвърждават като едни от най-предпочитаните решения за маркиране в индустриалната практика.

Някои от основните параметри на използваната лазерна система са обобщени в Таблица 3, където са представени техническите характеристики, отнасящи се до мощността на лазера, дължината на вълната, честотата на повторение на импулсите, както и диаметъра на работното петно. Тези параметри оказват пряко влияние върху качеството и прецизността на извършваното маркиране.

Фибър лазерът демонстрира отлични работни качества, като едно от основните му предимства е високото качество на лазерния лъч, който позволява изключително фини и детайлни маркировки. Освен това, системата предлага много висока честота на импулсите, което допринася за по-бързо и ефективно изпълнение на процеса.

Друг съществен плюс на тази лазерна система е нейната висока точност на позициониране, което е от ключово значение за постигане на прецизно и повторяемо маркиране, особено при серийно производство. Надеждността и стабилността на системата я правят подходяща за широк кръг от приложения – от маркиране на метални повърхности до прецизни надписи върху пластмаси и други технически материали.

Таблица 3. Параметри на лазерната система с фибър лазер

№	Параметър	Стойност
1	Дължина на вълната λ , nm	1062
2	Мощност P , W	20
3	Честота ν , kHz	1000
4	Продължителност на импулсите τ , ns	4 – 200
5	Диаметър на работното петно d , μm	30
6	Точност на позициониране, μm	2,5
7	К.П.Д., %	40

4. Числени експерименти

За изследване на влиянието на основни физични величини върху процеса лазерно маркиране чрез топене се проведеха редица числени експерименти с програма Temperaturfeld3D за различни стойности на скоростта, продължителността на импулсите и плътността на мощността.

А. Изследване влиянието на скоростта върху процеса

С цел по-добро разбиране на термичното поведение на неръждаемата стомана X6Cr13 при лазерно маркиране, бяха проведени числени симулации с помощта на специализирания софтуер Temperaturfeld3D. Основен акцент в това изследване е влиянието на скоростта на движение на лазерния лъч върху формирането на температурното поле в обработваната зона. Този параметър е критичен при определяне на качеството на маркировката, дълбочината на топене и риска от термично увреждане на материала.

Изследваният диапазон на скоростта обхваща стойности от 20 mm/s до 110 mm/s с инкремент от 10 mm/s, като за всяка стойност бяха извършени пресмятания за две различни плътности на мощността: $1,04 \times 10^{10}$ W/m² и $1,61 \times 10^{10}$ W/m².

Чрез симулациите бяха получени 2D и 3D температурни полета в зоната на въздействие, които дават ясна представа за термичното натоварване при всяка комбинация от параметри. На Фигура 2 са показани представителни температурни разпределения върху повърхността на материала при различни скорости и плътности на мощността, което визуализира степента на нагряване и дълбочината на топене.

Извършеният анализ на получените температурни стойности, изведени на графиките на Фигура 3, показва ясно изразена тенденция:

- С увеличаване на скоростта на движение на лазерния лъч, максималната температура в зоната на въздействие намалява. Това се дължи на по-краткото време на експозиция на лазерния импулс върху единична точка от повърхността.

- При плътност на мощността $1,04 \times 10^{10}$ W/m², температурата варира от 2235 K (при 20 mm/s) до 835 K (при 110 mm/s).

- При плътност на мощността $1,61 \times 10^{10}$ W/m², температурният интервал е от 2650 K до 1030 K в същия скоростен диапазон.

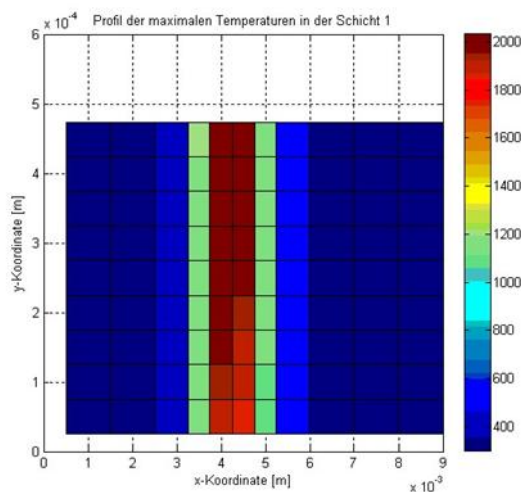
Тези стойности са от особено значение, тъй като температурата на топене на стоманата X6Cr13 е около 1723 K. Следователно, при ниски скорости и висока плътност на мощността се постига пълно топене и подходяща дълбочина на маркировката, докато при по-високи скорости е възможно само повърхностно нагряване без видимо трайно маркиране.

На базата на анализа, бяха определени предварителни работни интервали на скоростта, които осигуряват ефективно маркиране чрез процес на локално топене:

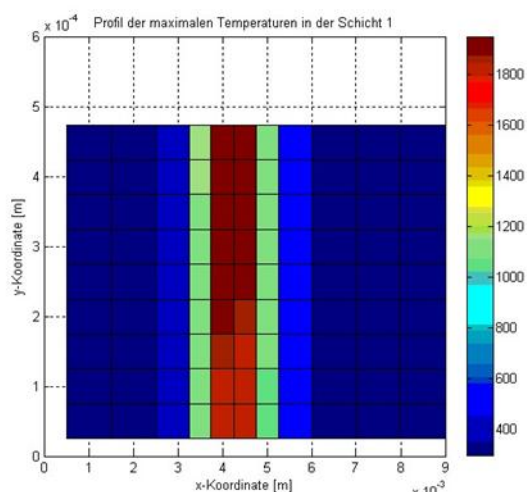
за $1,04 \times 10^{10}$ W/m²: от 20 mm/s до 80 mm/s

за $1,61 \times 10^{10}$ W/m²: от 20 mm/s до 93 mm/s

Тези граници са полезни при първоначалното настройване на лазерната система и могат значително да съкратят времето, необходимо за реални експерименти, като позволят концентриране върху най-обещаващите параметри.

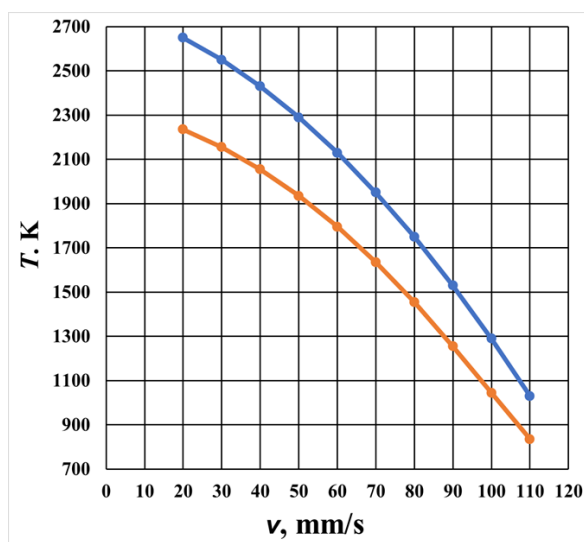


а)



b)

Фиг. 2. 2D температурни полета, получени със стойности: а) 40 mm/s и $1,04 \times 10^{10}$ W/m²; б) 50 mm/s и $1,04 \times 10^{10}$ W/m²



Фиг. 3. Графики на зависимостта на температурата от скоростта за: оранжева – $1,04 \times 10^{10}$ W/m²; синя – $1,61 \times 10^{10}$ W/m².

В. Изследване влиянието на продължителността на импулсите върху процеса

В тази част от изследването се фокусирахме върху влиянието на продължителността на лазерните импулси върху температурното поведение на стомана Х6Сr13 по време на процеса на лазерно маркиране. Използвани бяха числени симулации в среда Temperaturfeld3D, които позволяват да се проследят температурните промени във времето и пространството при различни стойности на времетраенето на импулсите и плътността на мощността.

Изследваният интервал на продължителността на импулсите обхваща стойности от 4 ns

до 200 ns, което покрива както кратки, така и по-дълги импулси, характерни за съвременните фибър лазерни системи. За всяка стойност на продължителността бяха извършени пресмятания при две различни плътности на мощността: $1,04 \times 10^{10}$ W/m² и $1,61 \times 10^{10}$ W/m².

Симулациите предоставиха триизмерни температурни полета в зоната на въздействие и в близост до нея, които са визуализирани на Фигура 4. Тези полета показват не само пиковите температури, но и разпределението на температурата около и в зоната на въздействие, което е от особено значение за анализа на термичните ефекти и качеството на маркировката.

На Фигура 5 са представени графики на зависимостта между максималната температура и продължителността на импулсите за всяка от разглежданите плътности на мощността. Анализът на резултатите показва следните основни зависимости и изводи:

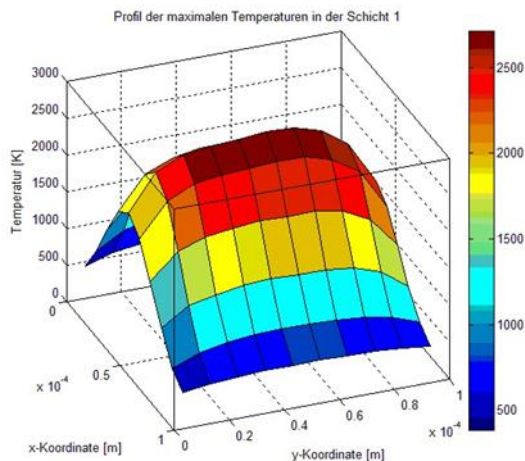
- С увеличаване на продължителността на импулса се наблюдава тенденция към понижаване на пиковата температура в зоната на въздействие. Това се дължи на по-дълготното време за разсейване на топлината, при което част от енергията се разпределя върху по-голям обем от материала, като по този начин намалява локалното прегряване.
- Този ефект е по-слабо изразен, отколкото влиянието на скоростта, но все пак не може да бъде пренебрегнат. Особено при кратки импулси (под 20 ns), енергията се концентрира по-интензивно, което води до по-високи температури и потенциално по-добро проникване или дълбочина на маркировката.
- За плътност на мощността $1,04 \times 10^{10}$ W/m², температурата намалява от 2235 K (при 4 ns) до 2035 K (при 200 ns).
- При по-високата плътност $1,61 \times 10^{10}$ W/m², температурите варират от 2650 K до 2390 K в същия времеви диапазон.

Тези резултати имат важно практическо значение – чрез избор на подходяща продължителност на импулса може да се управлява термичното натоварване на материала, както и естетическите и функционалните характеристики на маркировката (като дълбочина, контраст и наличие на микропукнатини).

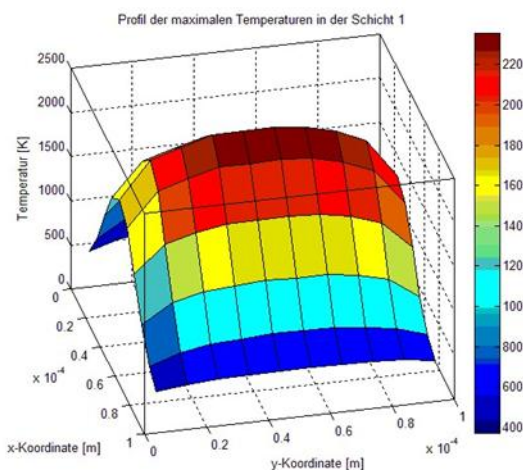
На база на извършените симулации, бяха определени предварителни работни интервали на продължителността на импулсите, които се препоръчват за бъдещи реални експерименти:

- за $1,04 \times 10^{10}$ W/m²: от 4 ns до 200 ns
- за $1,61 \times 10^{10}$ W/m²: от 4 ns до 200 ns

Тези интервали обхващат области, в които се постига достатъчно висока температура за топене на повърхностния слой, но без прекомерно нагряване, което би довело до дефекти или нежелани структурни изменения в материала.

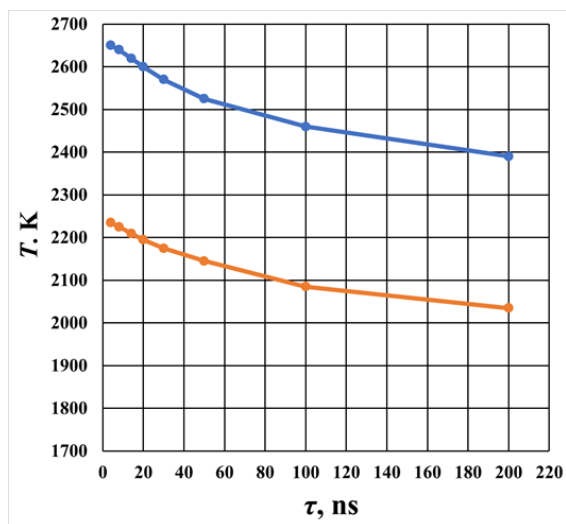


a)



b)

Фиг.4. 3D температурни полета, получени със стойности: а) 4 ns и $1,61 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$; б) 200 ns и $1,61 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$



Фиг. 5. Графики на зависимостта на температурата от продължителността на импулсите за: оранжева – $1,04 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$; синя – $1,61 \times 10^{10} \text{ W/m}^2$.

Заклучение

Настоящото изследване демонстрира ефективността на използването на числено моделиране за съкращаване на времето, необходимо за експериментални проучвания при лазерно маркиране на неръждаема стомана X6Cr13. Чрез прилагането на софтуера Temperaturfeld3D и анализ на температурните полета, бяха очертани предварителни работни интервали за скоростта и продължителността на импулсите, които могат да се използват като отправна точка при реални експерименти. Това позволява оптимизиране на процеса и значително намаляване на необходимите ресурси при провеждането на опити.

Получените резултати намират пряко приложение в индустриални среди, където е необходимо бързо и прецизно адаптиране на параметрите на лазерното маркиране спрямо различни производствени изисквания. Освен това, резултатите могат да послужат като основа за разработване на автоматизирани системи за подбор на технологични режими при маркиране на мартензитни неръждаеми стомани.

Ограничение на настоящото изследване е, че числените модели не отчитат всички възможни физични взаимодействия, протичащи при реалния процес, като например изменения в повърхностната структура, отразяваща способност и оксидационни процеси. Поради това е препоръчително бъдещи изследвания да се

насочат към валидиране на получените резултати чрез реални експерименти и разширяване на модела с допълнителни физични параметри. Също така, би било ценно да се проучи влиянието на други параметри на процеса, като дефокусировка, и честота, брой на повторенията, растерна стъпка и др. върху качеството на маркировката.

Литература

1. Sobotova L., P. Demec, 2015 "Laser Marking of Meta Materials," *MM Science Journal*, December 2015, pp. 808-812, DOI: 10.17973/MMSJ.2015_12_201410
2. Narica P., J. Fedotovs, 2020 "Laser marking on plastic surfaces with minimal changes in material structure and maximum contrast," *Innovations*, Vol. 8, Issue 2, pp. 85-88, ISSN 2603-3771, <https://stumejournals.com/journals/innovations/2020/2/85>
3. Deprez P., C. F. Melian, F. Breaban, J. F. Coutouly, 2012 "Glass Marking with CO2 Laser: Experimental Study of the Interaction Laser – Material," *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, January 2012, 02(01):32-39, DOI: 10.4236/jsemat.2012.21006
4. Ogrodnik P., I. Moorcroft, P. Wardle, 2013 "The Effects of Laser Marking and Symbol Etching on the Fatigue Life of Medical Devices," *Journal of Medical Engineering*, January 2013, DOI: 10.1155/2013/570354
5. Valette S., P. Steyer, L. Richard, B. Forest, C. Donnet, and E. Audouard, 2006 "Influence of femtosecond laser marking on the corrosion resistance of stainless steels," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 13, pp. 4696–4701.
6. Qi J., K. L. Wang, Y. M. Zhu, 2003 "A study on the laser marking process of stainless steel," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 139, no. 1–3, pp. 273–276.
7. Velotti C., A. Astarita, C. Leone et al., 2016 "Laser Marking of Titanium Coating for Aerospace Applications," *Procedia CIRP*, December, 41: 975-980, DOI: 10.1016/j.procir.2016.01.006
8. Ngoc H., T. V. Dang, 2023 "Optimization of Parameters for Wood Laser Engraving Based on Taguchi Method Approach," *MM Science Journal*, October 2023, 3, DOI: 10.17973/MMSJ.2023_10_2023053
9. Rohith S., N. Mohan, V. Malik, K. S. Kuldeep, M. A. Prasad, 2022 "Modelling and optimization of selective laser melting parameters using Taguchi and super ranking concept approaches," *International Journal on Interactive Design and Manufacturing*, pp. 1-13.
10. Lazov L., N. A. Petrov, 2013 "Optimization of laser marking with the help of simulation models," *Turkish Journal of Physics*, January 2013, 37(1): 145-150, DOI: 10.3906/fiz-1202-4
11. Ganzulenko O., A. Petkova, 2021 "Simulation and approbation of the marking laser process on metal materials," *Journal of Physics Conference Series*, February 2021, 1753(1):012016, DOI: 10.1088/1742-6596/1753/1/012016
12. Lazov L., N. Angelov, I. Draganov, A. Atanasov, A. Lengerov, E. Teirumnieks, I. Balchev, 2020 "Finite element modeling of laser aluminum marking," *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1859, 012017, XXI International Conference and School on Quantum Electronics 21-25 September 2020, Online Event
13. Белев И., 2009. *Среда за пресмятане на лазерно индуцирани температурни полета*, Дипломна работа, Технически университет – Габрово, Габрово

Цанка Златева-Петкова
Технически университет – Габрово
e-mail: tszlateva@abv.bg



КУЛТИВИРАНЕ НА ЩАМОВЕ МЛЕЧНОКИСЕЛИ БАКТЕРИИ ОТ ЧОВЕШКИ ПРО- ИЗХОД И ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КИНЕТИКАТА НА ФЕРМЕНТАЦИОННИЯ ПРОЦЕС

Илиян Добрев

CULTIVATION OF LACTIC ACID BACTERIA STRAINS OF HUMAN ORIGIN AND DETERMINATION OF THE KINETICS OF THE FERMENTATION PROCESS

Iliyan Dobrev

ABSTRACT: Batch cultivation of the selected strains *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18 and *Lactobacillus acidophilus* 2/18, possessing probiotic properties, was carried out. The dynamics of the increase in the concentration of active cells of the studied cultures, as well as their acid-forming ability, were also monitored. It was established that the studied strains allow obtaining bacterial concentrates with a high titer of active cells (10^{14} CFU/cm³) at the 24th hour at a titratable acidity of the medium around 120°T. Mathematical modeling of the growth kinetics, in which the biomass was presented in a dimensionless form, was performed for a more complete study of the reproductive ability of the strains. From the kinetic studies conducted, it was established that the maximum specific growth rate for the strains varied in the range of 0.0156 h⁻¹ and 0.0470 h⁻¹, depending on the models used. Similar kinetic studies were performed to determine the kinetics of acidification. The Weibull model was used to model the acidification capacity, according to which the maximum rates of acidification for the strains *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18 and *Lactobacillus acidophilus* 2/18 were 0.027 h⁻¹ and 0.054 h⁻¹, respectively, and the parameter δ determining the change in the rate of lactic acid accumulation over time was 1.88 and 0.991, respectively. The longest induction period of 1.43 h and the lowest adaptation rate constant (0.103 h⁻¹) was observed for *L. acidophilus* 2/18, while for *L. rhamnosus* 10/18 the values for these parameters were 0.88 h and 0.227 h⁻¹, respectively. This is evidence that the composition of the nutrient medium was optimal for the development of *L. rhamnosus* 10/18. The slower adaptation of *L. acidophilus* 2/18, compared to the other strains, may be due to the lack of some substrates in the medium, other than those optimal for its growth, oxidation-reduction potential and temperature regime.

Keywords: lactic acid bacteria, human origin, cultivation

Въведение

Според Световната здравна организация пробиотиците се дефинират като „живи микроорганизми, които приложени в адекватни количества, предоставят ползи за здравето на гостоприемника“. Използването на пробиотици за опазване на здравето не е новост, но интересът значително се увеличи през последните години [Ислям, 2016]. Това се дължи на увеличаването на антибиотичната резистентност на патогенните микроорганизми, особено при лечение на заболявания на стомашно-чревната система, както и нарастващото желание от страна на обществеността от естествени промотори на здравето. Пробиотичните микроорганизми, за които е доказано, че имат полезни свойства, включват представители от родовете: *Lactobacillus* spp., *Bifidobacterium* spp., *Saccharomyces* (*Saccharomyces boulardii*),

Propionibacterium spp., *Streptococcus* spp., *Bacillus* spp., *Enterococcus* spp. и някои специфични щамове на *Escherichia coli* [Kechagia et al., 2013].

Разработени са определени критерии, на които пробиотичните микроорганизми трябва да отговарят, за да се считат за ефективни. Към тях се отнасят способността за оцеляване в стомашно-чревния тракт, висока устойчивост на стомашни киселини, липса на трансферуема резистентност към антибиотици и способността да упражняват ползотворен ефект на гостоприемника [Montalban-Arques et al., 2015]. Според Donald J. and Brown, 1993, за да проявяват своето ползотворно влияние върху организма пробиотичните препарати трябва да съдържат над 10⁹ cfu/g жизнеспособни клетки. Пробиотиците влияят върху организма чрез различни механизми. Общите механизми на действие сред изследваните

пробиотични родове обхващат резистентността към колонизиране, производството на млечна киселина и късоверижни мастни киселини, регулиращи чревната перисталтика, нормализиране на нарушената микробиота и конкурентно изключване на патогени [Hill et al., 2014]. Някои от ефектите са щамово-специфични. Пробиотични щамове подобряват храносмилането на гостоприемника чрез метаболизиране на жлъчните соли или допълване на функциите на липсващи храносмилателни ензими [Amara and Shibl, 2015; Shi et al., 2016].

Lactobacillus spp. са най-използваните пробиотици и се откриват в различни екологични ниши навсякъде по света [Giraffa et al., 2010]. Този род играе важна роля в хранителната ферментация и негови представители се откриват в гастроинтестиналния тракт на хората и животните в различни количества в зависимост от вида, възрастта на гостоприемника или местоположението в червата [Duar et al., 2017]. През последните години се обръща особено внимание на полезните и функционални свойства на *Lactobacillus* spp. Те са свързани с подобрената физиологична функция и когнитивни способности [Linninge et al., 2019; Ni et al., 2019; Wang et al., 2020]. Има изследвания върху въздействието на *Lactobacillus* spp. върху оксидативния стрес [Truusalu et al., 2004; Aabed et al., 2021].

Млечнокиселите бактерии (МКБ) се изолират от различни източници. Според Hutkins, 2006; Sun et al., 2015 се наблюдават големи разлики между видовете или дори щамове, на генетично или физиологично ниво. Установено е, че различни щамове, принадлежащи към един и същи вид, по различен начин хидролизират протеини [Jensen et al., 2009]. Това на свой ред подчертава необходимостта от внимателен подбор на щамове, които ще се използват за производство на биологично активни препарати, каквито са пробиотиците.

Настоящата научна публикация е посветена на периодично култивиране на щамове МКБ от човешки произход *Lacticaseibacillus rhamnosus* 10/18 и *Lactobacillus acidophilus* 2/18 при статични условия и определяне на кинетичните параметри на млечнокиселия ферментационен процес.

Материали и методи

1. Микроорганизми

Изследванията в настоящата работа са проведени с два щама МКБ от човешки произход,

идентифицирани чрез физиологични, биохимични и молекулярно-генетични тестове до вид - *Lacticaseibacillus rhamnosus* 10/18 и *Lactobacillus acidophilus* 2/18.

2. Хранителни среди

2.1. MRS-бульон (среда на De Man, Rogosa & Sharpe)

Състав (g/dm³): пептон от казеин – 10 g; дрождев екстракт - 4 g; месен екстракт - 8 g; глюкоза – 20 g; K₂HPO₄ – 2 g; натриев ацетат – 5 g; диамониев цитрат - 2 g; MgSO₄ – 0.2 g; MnSO₄ – 0.04 g; Tween 80 – 1 ml; pH=6.5. Средата се стерилизира за 15 минути при 118°C.

2.2. Стерилно обезмаслено мляко с титруема киселинност 16-18°Т.

Състав (g/dm³): обезмаслено мляко на прах (Scharlau). Средата се стерилизира за 15 минути при 118°C

2.3. MRS-агар

Състав (g/dm³): MRS-бульон + 2% агар. Средата се стерилизира за 15 минути при 118°C.

2.4. Физиологичен разтвор

Състав (g/dm³): NaCl – 5 g; дестилирана вода – 1l. Стерилизира се 20 минути при 121°C.

2.5. LAPTg10 - бульон

Състав (g/dm³): пептон – 15; дрождев екстракт – 10; триптон – 10; глюкоза – 10. pH се довежда до 6.6 – 6.8 и се добавя Tween 80 - 1cm³/l. Средата се стерилизира за 20 минути при 121°C.

2.6. LAPTg10 - агар

Състав (g/dm³): Среда L-бульон + 2% агар. Средата се стерилизира за 20 минути при 121°C.

3. Култивиране на изследваните микроорганизми

В зависимост от целите на отделните експерименти изследваните щамове са култивирани на течни хранителни среди (MRS-бульон, LAPTg10-бульон и обезмаслено мляко).

4. Определяне на кинетиката на процеса и идентификация на параметрите на моделиране

За моделиране кинетиката на развитие на микробна популация и киселинообразуване са използвани следните модели (Уравнения 1,2,3,4).

$$\frac{dX_b}{dt} = \mu_{\max} \left(1 - \frac{P_b}{P_{bm}}\right)^c X_b \quad \text{Модел 1}$$

$$\frac{dX_b}{dt} = \mu_{\max} \left(1 - \frac{X_b}{X_{bm}}\right)^n X_b \quad \text{Модел 2}$$

$$\frac{dX_b}{dt} = \mu_{\max} \left[\left(1 - \frac{X_b}{X_{bm}}\right)^{n_1} \times \left(1 - \frac{P_b}{P_{bm}}\right)^{q_1} \right] X_b \quad \text{Модел 3}$$

$$\ln \frac{M}{N_0} = \mu \tau + \ln \left\{ \frac{k_0}{k_0 + \mu} \left[1 + \frac{\mu}{k_0} e^{-(k_0 + \mu)\tau} \right] \right\} \quad \text{Модел 4}$$

$$K_T = a - b e^{-(q_r \tau)^\delta} \quad \text{Weibull}$$

*където: $\mu_{\max}$ е максимална специфична скорост на растеж, h^{-1} ; X_b , P_b , X_{bm} и P_{bm} са съответно биомасата, количеството млечна киселина, крайната концентрация на биомасата и млечната киселина в безразмерен вид; M – текуща концентрация на биомасата, cfu/cm^3 ; N_0 – начална концентрация на биомасата, cfu/cm^3 ; τ_a – индукционен период, h ; k_0 – скоростна константа на адаптация на клетките към средата и условията на култивиране h^{-1} ; c – параметър, отчитащ инхибиращото влияние на натрупващия се продукт (млечната киселина) върху развитието на клетките; n и n_1 – коефициенти, отчитащи влиянието на млечната киселина върху клетките, респективно показващи устойчивостта (чувствителността) на клетките към нарастващата концентрация на продукта; q – коефициент, показващ инхибиращото действие на продукта, респективно на млечната киселина, върху собствената си синтеза; K_T – титруема киселинност в безразмерен вид; a – максимална стойност на титруемата киселинност в безразмерен вид; b – коефициент, равен на разликата между максималната и началната титруема киселинност в безразмерен вид; q_r – специфична скорост на киселинообразуване, h^{-1} ; δ – показател, определящ изменението на формата на кривата или изменението на скоростта на натрупване на млечна киселина във времето; τ – време на култивиране, h .

Култивирането на *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18 и *Lactobacillus acidophilus* 2/18 се провежда на среда MRS-бульон при съответната температура на развитие.

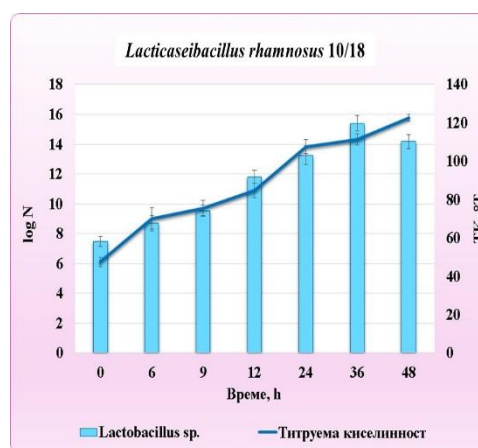
5. Обработка на резултатите

Данните от трикратно повторените експерименти са обработени с помощта на програмните продукти MS Office Excel 2013 и Origin

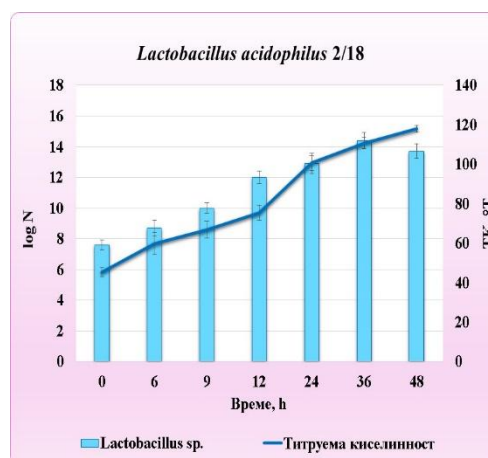
Pro 8.1, като са използвани статистически функции за определяне на стандартното отклонение и максималната грешка на оценката при нива на значимост $\alpha < 0,05$.

Резултати и обсъждане

Един от основните критерии при селекция на щамове МКБ, особено от човешки вид, е да позволяват промишлено култивиране с получаването на концентрати с високо съдържание на жизнеспособни клетки. Поради това е изследвана размножителната способност на щамове с цел получаване на концентрати с висока концентрация на жизнеспособни клетки. Проведено е периодично култивиране при статични условия и е определена динамиката на натрупване на биомаса и млечна киселина, изразена като титруема киселинност. Резултатите са представени на фигури 1,2.



фиг. 1. Динамика на изменение на биомасата и титруемата киселинност при култивиране на щам *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18



Фиг. 2. Динамика на изменение на биомасата и титруемата киселинност при култивиране на щам *Lactobacillus acidophilus* 2/18

От представените на фигурите данни се вижда, че лаг фазата е с продължителност 6 часа, след което започва експоненциалната фаза на растеж. Щамове навлизат в стационарна фаза на растеж на 24-тия час от началото на процеса, когато се постига висока концентрация на жизнеспособни клетки - над 10^{14} cfu/cm³. От 24 до 48 час концентрацията на жизнеспособни клетки остава относително постоянна за двата щама. При *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18 и *Lactobacillus acidophilus* 2/18 до 36 час концентрацията на жизнеспособните клетки нараства с още две логаритмични единици $2 \log N$ (Фиг. 1 и Фиг. 2). Сходна тенденция се наблюдава и при изменение на титруемата киселинност. Тя започва плавно да нараства от 6-тия час и в края на култивирането достига до около 120 °T.

След проведеното култивиране при статични условия на подобрите щамове *Lactocaseibacillus rhamnosus* 10/18 и *Lactobacillus acidophilus* 2/18 е направено математично моделиране на кинетиката на растеж на лактобацилите. Известно е, че при нарастване на концентрацията на млечна киселина в средата се потиска растежа на МКБ. Тази чувствителност към натрупващата се млечна киселина е щамово специфична [Bouguettoucha, et.al., 2011; Гордеев и др. 2017, Khalfallah et al., 2023], поради което избраните

математични модели съдържат параметри, характеризиращи влиянието на млечната киселина върху МКБ.

От важно значение е да се определи както индукционният период, времето от лаг-фазата, през което клетките започват да синтезират необходимите клетъчни структури и ензими и да преминават от неадаптирано в адаптирано състояние към състава на средата и условията на култивиране, така и скоростната константа на адаптиране k_0 [Варфоломеев, С.Д. и К.Г. Гуревич, 1999].

При изследването и сравняването на кинетиката на развитието при отделни щамове в една и съща среда и условия на култивиране е необходимо процесите да започват с еднаква концентрация на активни клетки и еднаква начална киселинност, което е трудно постижимо. Поради това биомасата и титруемата киселинност в математичните модели са представени в безразмерен вид [Тишин В.Б., Головинская О.В, 2015; Тишин В.Б., А.В. Федоров 2016].

Направена е идентификация на параметрите на моделите и резултатите са представени в Табл. 1, Табл. 2 и Табл. 3. На Фиг. 4 до Фиг. 7 е направено сравнение на експерименталните резултати и тези от избраните модели. От представените на фигурите данни се вижда, че резултатите от моделите се съгласуват много добре с експерименталните.

Таблица 1. Кинетични параметри в модели 1, 2, 3

Щам	Математичен модел										
	Модел 1			Модел 2			Модел 3				
	μ_m , h ⁻¹	c	Pm	μ_m , h ⁻¹	n	Xm	μ_m , h ⁻¹	n1	q	Pm	Xm
10/18	0,0220	0,368	2,38	0,0740	1,135	2,16	0,0400	0,980	0,130	2,85	2,45
2/18	0,0190	0,448	2,83	0,0156	0,857	1,87	0,0470	0,478	0,621	1,91	2,64

Таблица 2. Кинетични параметри на модел 4

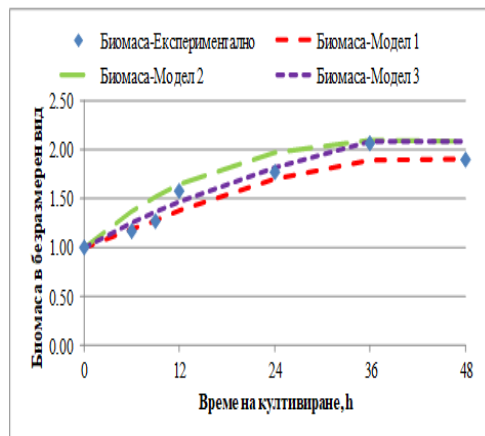
Щам	τ_a , h	k_0 , h ⁻¹
<i>L. rhamnosus</i> 10/18	0,88	0,227
<i>L. acidophilus</i> 2/18	1,43	0,103

Таблица 3. Кинетични параметри в модела на Weibull

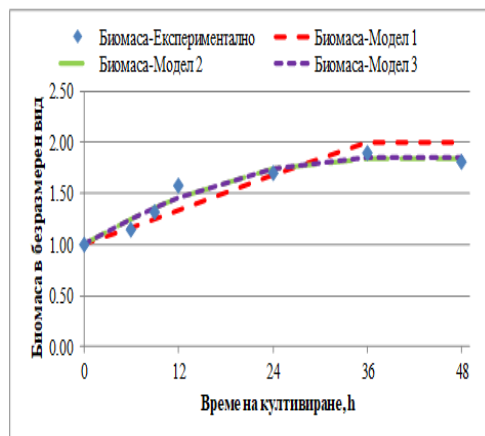
Щам	a,	b,	q_p , h ⁻¹	δ	R ²	E
<i>L. rhamnosus</i> 10/18	2,81	2,04	0,027	1,88	0,9981	0,23
<i>L. acidophilus</i> 2/18	2,72	1,72	0,054	0,991	0,9900	0,22

Таблица 4. Кинетични параметри на Weibull в явен вид

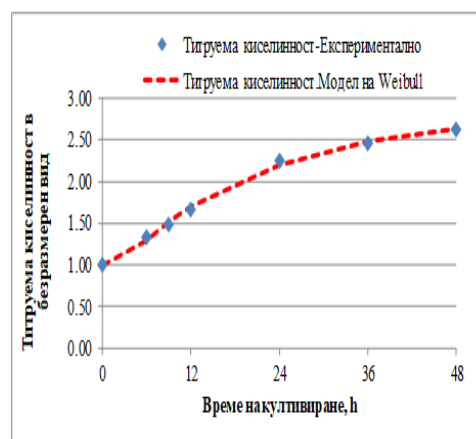
Щам	Модели в явен вид
<i>L. rhamnosus</i> 10/18	$K_T = 2,81 - 2,04e^{(-0,027\tau)^{1,88}}$
<i>L. acidophilus</i> 2/18	$K_T = 2,72 - 1,72e^{(-0,054\tau)^{0,99}}$



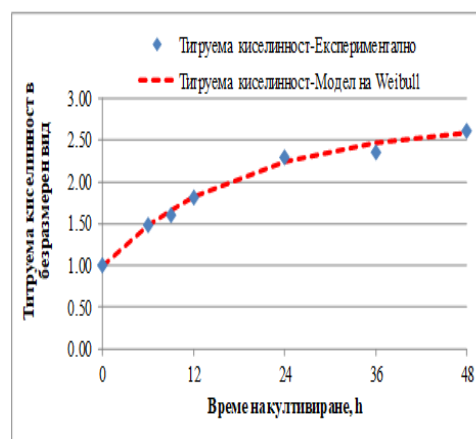
фиг. 4. Сравнение на експерименталните данни с тези от модели 1, 2 и 3 за *L. rhamnosus* 10/18



фиг. 5. Сравнение на експерименталните данни с тези от модели 1, 2 и 3 за *L. acidophilus* 2/18



фиг. 6. Сравнение на експерименталните данни с тези от модела на Weibull *L. rhamnosus* 10/18



фиг. 7. Сравнение на експерименталните данни с тези от модела на Weibull *L. acidophilus* 2/18

Данните, посочени в Табл. 1, сочат, че по-дълъг индукционен период от 1,43 h и по-ниска скоростна константа на адаптация ($0,103 \text{ h}^{-1}$) се наблюдава за щам *L. acidophilus* 2/18. Докато щам *L. rhamnosus* 10/18 се характеризира с индукционен период 0,88 h и скоростна константа на адаптация $0,227 \text{ h}^{-1}$. От тези изследвания може да се обобщи, че *L. rhamnosus* 10/18 по-бързо ще се адаптира към ферментационната среда и условия на култивиране. Това показва, че използваната ферментационна среда за тези щамове е с оптимален състав и пригодност за тяхното развитие. По-бавното адаптиране на *L. acidophilus* 2/18, в сравнение с другия щам може да се дължи на липсата на някои субстрати в средата, различни от оптималните за неговото развитие, окислително-редукционен потенциал и температурен режим. Друга причина за по-ниските стойности

на скоростна константа на адаптация и по-дългият индукционен период, вероятно се дължи и на статичния характер на средата, което се характеризира с липса на повърхностна аерация, която за някои видове лактобацили оказва известен стимулиращ ефект, тъй като много щамове от този род са микроарофили.

Представените в Табл. 3 данни показват, че и при двата изследвани щама нарастващата концентрация на млечната киселина оказва по-слабо изразено инхибиращо действие върху максималната специфична скорост на растеж. Това се подчертава от сравнително ниските стойности на параметъра μ в модел 1. За щам *L. rhamnosus* 10/18 този параметър приема стойност 0,368. По-висока стойност на параметъра μ се наблюдава при щам *L. acidophilus* 2/18 – 0,448. По-високата стойност на параметъра μ при този щам може да се обясни с по-високата крайна концентрация на млечна киселина в безразмерен вид, предсказана от модела (2,83), в сравнение с другите щамове. Крайната концентрация на млечната киселина в безразмерен вид при щам *L. rhamnosus* 10/18 приема стойности, съответно 2,48 и 2,38. Съгласно данните от модел 1 щамът *L. rhamnosus* 10/18 притежава по-висока максимална специфична скорост на растеж – 0,0220 h⁻¹. *L. acidophilus* 2/18 се характеризира с по-ниска максимална специфична скорост на растеж 0,0198 h⁻¹.

Интерес представлява да се изясни влиянието на натрупващата се млечна киселина и върху биомасата. За тази цел моделирането на кинетиката е извършено в логистичен модел 2, който съдържа параметъра n , показващ влиянието на млечната киселина върху самата биомаса или устойчивостта (чувствителността) на микробните клетки към натрупващата се млечна киселина. Данните, получени от логистичен модел 2, са отразени в Табл. 1, от които става ясно, че клетките на *L. rhamnosus* 10/18 са с по-висока устойчивост (най-ниска чувствителност) към нарастващата концентрация на млечната киселина, докато при щам *L. acidophilus* 2/18 се наблюдава по-ниска стойност на параметъра n (0,857). При щам *L. rhamnosus* 10/18 заема n приема стойност 1,135.

Според модел 2 с по-висока максимална специфична скорост на растеж се характеризира щам *L. rhamnosus* 10/18 (0,0740 h⁻¹). Щам *L. acidophilus* 2/18 притежават по-ниска стойност на максималната специфична скорост на растеж – 0,0156 h⁻¹. Съгласно данните от модел 2

за щам *L. rhamnosus* 10/18 се постига максимална концентрация на биомасата в безразмерен вид 2,16, а за *L. acidophilus* 2/18 – 1,87.

В модел 3 параметъра n_1 има аналогично значение както при предходния. За щам *L. rhamnosus* 10/18, модел 3 предсказва стойност на параметъра n_1 под 1, а именно 0,980 в сравнение със стойността на аналогичния параметър n в модел 2 (1,135). Това показва, че според модел 3 щамът се характеризира с повишена устойчивост (намалена чувствителност) към нарастващата концентрация на млечната киселина. От данните, представени в Табл. 2, се вижда, че отново по-висока устойчивост към млечната киселина притежава щам *L. acidophilus* 2/18, характеризиращ се с най-ниска стойност на параметъра n_1 – 0,478.

Изучаването на устойчивостта на клетките към млечната киселина е от съществено значение и косвено предполага, че по-устойчивите към млечната киселина щамове ще имат по-голяма преживяемост при преминаване през ниските стойности на pH в стомахта.

Друг важен параметър е параметърът q в модел 3. Той показва инхибиращото действие на продукта, респективно на млечната киселина върху собствената си синтеза. От представените в Табл. 1 данни става ясно, че за щам *L. rhamnosus* 10/18 този параметър приема по-ниска стойност – 0,130. Това характеризира този щам с висока енергия на киселинообразуване. При него биосинтезата на млечната киселина ще протича с по-голяма интензивност. При щам *L. acidophilus* 2/18 се наблюдава по-висока стойност на q (0,621). Тази висока стойност показва, че нарастващата концентрация на млечната киселина ще оказва по-силно инхибиращо влияние върху собствената си синтеза. Освен това тя характеризира щам с по-ниска енергия на киселинообразуване в сравнение с останалите и показва, че процесът на синтез на млечна киселина ще протича по-умерено. Това се потвърждава и от по-ниската крайна концентрация на млечната киселина в безразмерен вид – 1,91. Модел 3 дава съизмерими стойности на крайната максимална концентрация на биомасата в безразмерен вид, която се изменя в диапазона от 2,45 до 2,64 за съответните щамове.

За да бъдат потвърдени изказаните предположения относно киселинообразуващата способност на изследваните щамове, е изчислена специфичната скорост на киселинообразуване q_p и степента на изменение на интензивността на натрупване на млечна киселина във времето

като цяло (δ). Резултатите от проведеното моделиране са представени на Табл. 3, а на Табл. 4 са изведени моделите за изследваните щамове в явен вид.

Заклучение

При периодично култивиране на щамовете МКБ при статични условия се достига висока концентрация на жизнеспособни клетки (10^{14} CFU/cm³) на 36 час при титруема киселинност около 120°Т. Определени са кинетичните параметри на периодичния млечнокисел ферментационен процес и са показани специфични особености на изследваните щамове, свързани с адаптацията им към ферментационната среда и условията на култивиране, логаритмичния им растеж, натрупването на млечна киселина, като са разкрити зависимости между тях.

Литература

1. Aabed, K., Moubayed, N., Alzahrani, S. (2021) Antimicrobial resistance patterns among different *Escherichia coli* isolates in the Kingdom of Saudi Arabia. *Saudi J Biol Sci.* 2021 Jul;28(7):3776-3782. doi: 10.1016/j.sjbs.2021.03.047.
2. Amara, A.A., Shibl, A. (2015) Role of Probiotics in health improvement, infection control and disease treatment and management. *Saudi Pharm J. Apr*;23(2):107-14. doi: 10.1016/j.jsps.2013.07.001.
3. Bouguettoucha et al. (2011) Models for Lactic Acid Fermentation, *Food Technol. Biotechnol.* 49 (1) 3–12
4. Donald, J., Brown, N. D. (1993) Probiotics and the intestinal ecosystem. *Let's live*, November. 45-47.
5. Duar, R.M., Lin, X.B., Zheng, J., Martino, M.E., Grenier, T., Pérez-Muñoz, M.E., Leulier, F., Gänzle, M., Walter, J. (2017) Lifestyles in transition: evolution and natural history of the genus *Lactobacillus*. *FEMS Microbiol Rev.* 1;41(Supp_1):S27-S48. doi: 10.1093/femsre/fux030.
6. Giraffa, G., Chanishvili, N., Widyastuti, Y. (2010) Importance of lactobacilli in food and feed biotechnology. *Res Microbiol.* Jul-Aug;161(6):480-7. doi: 10.1016/j.resmic.2010.03.001.
7. Jensen, H., Grimmer, S., Kristine Naterstad, Lars Axelsson, In vitro testing of commercial and potential probiotic lactic acid bacteria, *International Journal of Food Microbiology*, Volume 153, ssues 1–2, 2012,Pages 216-222, <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.11.020>.
8. Hill, C., Guarner, F., Reid, G. et al. (2014) The International Scientific Association for Probiotics and Prebiotics consensus statement on the scope and appropriate use of the term probiotic. *Nat Rev Gastroenterol Hepatol* 11, 506–514 (2014). <https://doi.org/10.1038/nrgastro.2014.66>
9. Hutkins, R.W. (2006) Microbiology and Biotechnology of Fermented Foods. *Blackwell Publishing, Hoboken* <https://doi.org/10.1002/9780470277515>
10. Islam, S.U. (2016) Clinical uses of probiotics. *Medicine* 95:e2658. doi: 10.1097/MD.0000000000002658
11. Jones, L., Bellis, M.A., Wood, S., Hughes, K., McCoy, E., Eckley, L., Bates, G., Mikton, C., Shakespeare, T., Officer, A. (2012) Prevalence and risk of violence against children with disabilities: a systematic review and meta-analysis of observational studies. *Lancet* Sep 8;380(9845):899-907. doi: 10.1016/S0140-6736(12)60692-8.
12. Kechagia, M., Basoulis, D., Konstantopoulou, S., Dimitriadi, D., Gyftopoulou, K., Skarmoutsou, N., Fakiri, E.M. (2013) Health benefits of probiotics: a review. *ISRN Nutr.* 2;2013:481651. doi: 10.5402/2013/481651.
13. Khalfallah, M., Lakhal, L. (2021) The impact of lean manufacturing practices on operational and financial performance: the mediating role of agile manufacturing, *The International journal of quality & reliability management*, Vol. 38, Issue 1, pages 147 – 168. DOI: 10.1108/IJQRM-07-2019-0244
14. Linninge, C., Xu, J., Bahl, M. I., Ahrné, S., Molin, G. (2019) *Lactobacillus fermentum* and *Lactobacillus plantarum* increased gut microbiota diversity and functionality, and mitigated *Enterobacteriaceae*, in a mouse model. *Beneficial microbes*, 10(4), 413-424. <https://doi.org/10.3920/BM2018.0074>
15. Montalban-Arques, A., De Schryver, P., Bossier, P., Gorkiewicz, G., Mulero, V., Gatlin, D.M 3rd, Galindo-Villegas, J. (2015) Selective Manipulation of the Gut Microbiota Improves Immune Status in Vertebrates. *Front Immunol*, 9;6:512. doi: 10.3389/fimmu.2015.00512
16. Ni, Y., Yang, X., Zheng, L., Wang, Z., Wu, L., Jiang, J., Yang, T., Ma, L., Fu, Z. (2019) *Lactobacillus* and *Bifidobacterium* Improves

Physiological Function and Cognitive Ability in Aged Mice by the Regulation of Gut Microbiota. *Mol Nutr Food Res*. Nov;63(22):e1900603. doi: 10.1002/mnfr.201900603.

17. Shi, L.H., Balakrishnan, K., Thiagarajah, K., Mohd, I., Yin, O.S. (2016) Beneficial Properties of Probiotics. *Trop Life Sci Res*. 27(2):73-90. doi: 10.21315/tlsr2016.27.2.6.

18. Sun, Z., Harris, H.M., McCann, A., Guo, C., Argimón, S., Zhang, W., Yang, X., Jeffery, I.B., Cooney, J.C., Kagawa, T.F., Liu, W., Song, Y., Salvetti, E., Wrobel, A., Rasinkangas, P., Parkhill, J., Rea, M.C., O'Sullivan, O., Ritari, J., Douillard, F.P., Paul, R., Yang, R., Briner, A.E., Felis, G.E., de Vos, W.M, Barrangou, R., Klaenhammer, T.R., Caufield, P.W., Cui, Y., Zhang, H., O'Toole, P.W. (2015) Expanding the biotechnology potential of lactobacilli through comparative genomics of 213 strains and associated genera. *Nat Commun*. 29;6:8322. doi: 10.1038/ncomms9322.

19. Truusalu, K., Naaber, P., Kullisaar, T., Mikelsaar, M. (2004) The Influence of Antibacterial and Antioxidative Probiotic Lactobacilli on Gut Mucosa in a Mouse Model of *Salmonella* Infection Microbial Ecology in Health and Disease 16(4), DOI:10.3402/mehd.v16i4.7924

20. Warpholomeew, S.D., Gurevich, K.G. (1999) "Biokinetic –practical course". ISBN: 5-8183-0050-1, Fair-Press, Moscow, pp.720 (in Russian)

21. Wang, Y., Li, N., Yang, J.J., Zhao, D.M., Chen, B., Zhang, G.Q., Chen, S., Cao, R.F., Yu, H., Zhao, C.Y., Zhao, L., Ge, Y.S., Liu, Y., Zhang, L.H., Hu, W., Zhang, L., Gai, Z.T.(2020) Probiotics and fructo-oligosaccharide intervention modulate the microbiota-gut brain axis to improve autism spectrum reducing also the hyper-serotonergic state and the dopamine metabolism disorder. *Pharmacol Res*, 157:104784. doi: 10.1016/j.phrs.2020.104784.

22. Гордеев, Л.С., Кознов, А.В., Скичко, А.С., Гордеева, Ю.Л. (2017) Неструктурированные математические модели кинетики биосинтеза молочной кислоты. Обзор, *Теоретические Основы Химической Технологии ОЛО-ГИИ*, том 51, № 2, с. 157–173

23. Тишин, В.Б., Федоров, А.В. (2016) Особенности поиска математических моделей кинетики культивирования микроорганизмов, *Научный журнал НИУ ИТМО. Серия Процессы и Аппараты Пищевых Производств*, № 4

24. Тишин, В.Б., Головинская, О.В. (2015) Эксперимент и поиск математических моделей кинетики биологических процессов: учебное пособие. СПб.: Университет ИТМО, 11

Илиян Добрев*, PhD,
Университет по хранителни технологии,
гр. Пловдив, iliyan_dobrev@uft-plovdiv.bg



ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА ЗАМЪРСЯВАНЕТО НА АТМОСФЕРНИЯ
ВЪЗДУХ С АЗОТЕН ДИОКСИД ВЪРХУ ЗДРАВЕТО
НА ХОРАТА В ОБЩИНА БУРГАС

Никола Тодоров

IMPACT OF NITROGEN DIOXIDE AIR POLLUTION ON
MORBIDITY IN BURGAS MUNICIPALITY

Nikola Todorov

ABSTRACT: Nitrogen dioxide is one of the main air pollutants capable of causing a wide range of respiratory illnesses. The aim of this study is to deepen the understanding of nitrogen dioxide air pollution and its effects on public health. The analysis covers data collected from four monitoring stations in Burgas Municipality that track air quality in terms of nitrogen dioxide over a five-year period (2019–2023). The results show a stable annual average NO_2 levels remaining well below the regulatory limit. However, the number of recorded illnesses in healthcare facilities in 2023—specifically in ICD-10 Class X "Diseases of the Respiratory System" and Class II "Neoplasms"—was higher compared to the previous two years. This discrepancy is mainly attributed to inaccuracies in estimating actual human exposure to NO_2 . In urban environments, motor vehicles are the primary source of NO_2 emissions. Nitrogen oxides are produced during fuel combustion and emitted through exhaust pipes, contaminating the surrounding environment. Since NO_2 is heavier than air and requires time to disperse, pollution levels in transport microenvironments are significantly elevated. Although people spend relatively little time in these conditions, they can still be subjected to considerable exposure, which stationary monitoring stations are unable to register. This study proposes the use of portable hand-held devices to measure NO_2 concentrations in transport microenvironments and other locations with high levels of air pollution.

Keywords: nitrogen dioxide, monitoring, transport microenvironments, morbidity

Introduction

Air pollution is a global issue. More than 4.2 million people worldwide die prematurely each year due to ambient air pollution [WHO, 2024]. Air pollutants can cause health problems even when they are not visible or detectable by smell. They can also have a significant economic impact through increased healthcare costs, reduced life expectancy and lost working days across various sectors. Furthermore, air pollutants damage vegetation, ecosystems, water and soil quality and local biodiversity [EEA, 2024]. The World Health Organization (WHO) identifies particulate matter (PM), nitrogen dioxide (NO_2), sulfur dioxide (SO_2) and ground-level ozone (O_3) as the most harmful pollutants to human health [ECA, 2018].

Nitrogen oxides are formed during combustion processes, resulting from various combinations of oxygen and nitrogen. The higher the combustion temperature, the greater the quantity of nitrogen oxides generated. Approximately 90–95% of

these are typically emitted as nitric oxide (NO) and only 5–10% as nitrogen dioxide (NO_2). Under ambient conditions, NO rapidly oxidizes in the atmosphere to form NO_2 due to the presence of oxidants such as oxygen, ozone and volatile organic compounds (VOCs). This oxidation process is so rapid that NO_2 is generally considered the main pollutant. It exists in the air in gaseous form, has reddish-brown color, it's heavier than air and has a sharp odor noticeable at concentrations above $188 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

In urban areas, motor vehicles are the main source of nitrogen oxides. Researchers are particularly interested in NO_2 because it is among the most hazardous components emitted from vehicle exhausts. Despite the short amount of time people typically spend in transport microenvironments, they may be exposed to significant levels of pollutants. Moreover, most travel occurs during peak hours when emissions are higher due to heavy traffic. These periods are characterized by low air turbulence and limited pollutant dispersion, as

traffic moves slowly or not at all. The highest exposures occur during such conditions, especially when passengers are near the exhaust of the vehicle in front [McNabola et al., 2009]. Results reported by Ning et al. [2005] indicate that nitrogen oxides disperse and dilute over time and under favorable air turbulence, background concentrations can be reached at a distance of 3 meters from the exhaust. However, due to NO₂'s relatively high molecular weight (NO₂ = 1.5; air = 1), vertical homogeneity is not easily achieved. A study in the South Bronx, New York [Restrepo et al., 2004], found significant differences in NO₂ concentrations between measurements taken at heights of 4 and 15 meters above ground level.

NO₂ enters the human body through inhalation. Its health effects are well documented [EPA, 2016; EPA, 2018]. Epidemiological data show that even low doses can cause irritation of the throat and mucous membranes, potentially leading to tracheobronchitis and other non-allergic respiratory illnesses [Guarnieri and Balme, 2014]. Long-term exposure to elevated NO₂ levels may contribute to asthma development and increased susceptibility to respiratory infections [Kienzler et al., 2022]. People with asthma, children and the elderly are particularly vulnerable to the adverse health effects of NO₂ [EPA, 2016; Laumbach and Kipen, 2012; Olaniyan et al., 2020; Kowalska et al., 2020]. Numerous studies have found a positive correlation between NO₂ concentrations and morbidity in urban areas [Restrepo et al., 2012], though these studies can be challenging due to significant intra-urban variability in NO₂ levels [Žak, 2017].

In recent years, public interest in air quality has increased significantly. Air quality monitoring is generally conducted using fixed-site automated measuring stations (AMS) or DOAS systems operating in continuous mode. These stations provide accurate, real-time data representative of broader urban areas. However, a significant limitation of such systems is that they do not account for the exposure experienced by individuals throughout their daily routines. During outdoor activities, many people are exposed to “hot spots” – localized microenvironments where pollutant concentrations are much higher. In such cases, portable hand-held measuring devices can be effectively used [Kumar et al., 2015; Jiao et al., 2016; Castell et al., 2017].

To date, no NO₂ concentration measurements have been conducted in the “hot spots” of Burgas

Municipality, although such data could be extremely valuable in confirming correlations between NO₂ pollution and morbidity rates.

Methods

Study Area

This study was conducted in the territory of Burgas Municipality, Bulgaria. The municipality is located in the central part of Burgas Province and spans an area of 559.151 km² (Fig. 1).



Fig. 1. Geographical map of Burgas Municipality

The municipality comprises 12 settlements. As of 2024, the total population is 194,809, with Burgas being the largest city, home to 188,114 people. The city serves as the administrative center of both the municipality and the province and it hosts regional and national institutions.

Due to its geographical location, the municipality plays a key role in the country's transportation and communication system. Important transportation corridors cross the territory in east–west directions, as well as connections to northern and southern Bulgaria.

As in most urban areas, cars are the predominant means of transport. According to the municipal transport department, as of 2022 there were over 200,000 registered vehicles in Burgas alone, with the number increasing by approximately 1,500 annually. Public transportation includes buses (56 of which are electric) and local trains. The city operates 26 bus and 6 shuttle lines, covering a total public transport route length of 490 km.

Monitoring of Nitrogen Dioxide

During the five-year period covered in this study (from January 1, 2019 to December 31, 2023), the following NO₂ monitoring stations operated within the territory of Burgas Municipality [RIEW 2024]:

Air Quality Monitoring Station “Meden Rudnik” (AQMS MR) – located in the Meden Rudnik residential complex, within the yard of Konstantin Petkanov Secondary School. The station is classified as a background station with a monitoring range of 100 m to 2 km. It monitors emissions from residential heating (as the neighborhood is not connected to the central heating system) as well as emissions from other industrial activities in the area.

AQMS “Dolno Ezerovo” (AQMS DE) – located in the Dolno Ezerovo district of Burgas. The area is predominantly affected by emissions from industrial installations such as “LUKOIL Neftochim Burgas” and other facilities situated east of the neighborhood. This station is classified as an industrial monitoring point with a range of 100 m to 2 km.

Differential Optical Absorption Spectroscopy “OPSIS” (DOAS “OPSIS”) – located on the rooftop of the RIEW Burgas building at 67 Perushtitsa Street. The station is near one of the city’s busiest traffic arteries—between the Regional Hospital and RIEW Burgas. The monitored area is affected by intense traffic, household activities and emission transport from the technological operations of “LUKOIL Neftochim Burgas” and other industrial enterprises in the northern industrial zone. It is classified as a background station with a coverage of 100 m to 2 km.

The AQMS MR, AQMS DE and DOAS “OPSIS” stations are part of the National System for

Air Quality Monitoring (NSAQM) under the Ministry of Environment and Water. They operate continuously (24/7), with real-time data transmitted to RIEW regional databases and to the Executive Environmental Agency (EEA) in Sofia, where the National Air Quality Database is maintained.

Mobile Air Quality Monitoring Station (Mobile Station) – operated by Burgas Municipality, this station was launched in April 2011. It is the only fully automated municipal station of its kind in Bulgaria. Its mobility allows it to be deployed in various locations within the municipality. Data from this station are transmitted and visualized in real time on the official website of Burgas Municipality.

Morbidity in Burgas Municipality

To assess morbidity, this study examined the number of registered cases in healthcare facilities in Burgas Municipality under ICD-10 Class X “Diseases of the Respiratory System” and Class II “Neoplasms” for the period 2019–2023. Data were provided by general practitioners and specialists during initial medical examinations and were compiled by the Regional Health Insurance Fund (RHIF) – Burgas [RHI, 2024]. Population figures were obtained from the official statistics of the National Statistical Institute (NSI) of the Republic of Bulgaria.

Results and Discussion

To accurately assess nitrogen dioxide (NO₂) air pollution data, the values were compared against the norms (Table 1) established in Regulation No. 12 from July 30, 2010.

Table 1. Air quality standards for nitrogen dioxide

Standard	Averaging Period	Value [µg/m³]
Hourly average limit value for the protection of human health	1 hour	200 (must not be exceeded more than 18 times per calendar year)
Upper assessment threshold for the hourly average value for the protection of human health	1 hour	70% of the limit (140 – must not be exceeded more than 18 times per year)
Lower assessment threshold for the hourly average value for the protection of human health	1 hour	50% of the limit (100 – must not be exceeded more than 18 times per year)
Alert threshold	3 consecutive hours	400
Annual average limit value for the protection of human health	1 calendar year	40
Upper assessment threshold for the annual average value	1 calendar year	80% of the limit (32)
Lower assessment threshold for the annual average value	1 calendar year	65% of the limit (26)
Limit value for the protection of vegetation (not applicable near emission sources)	1 calendar year	30

According to Bulgarian environmental legislation, in addition to the hourly limit value for NO₂, there are upper (UAT) and lower assessment thresholds (LAT) for the hourly average value, which must not be exceeded more than 18 times within a calendar year. While there is no daily average limit for NO₂, an annual average limit is established, along with upper and lower assessment thresholds for the annual average value. In recent years, the number of exceedances has been as follows:

- 2019 – 14
- 2020 – 14
- 2021 – 10
- 2022 – 16
- 2023 – 11

In Burgas Municipality, NO₂ levels are monitored by three fixed air quality stations: AQMS DE, AQMS MR and DOAS "OPSIS". These stations operate continuously, taking samples and analyzing air quality 24 hours a day. Figure 2 presents the highest hourly average concentrations (HHA) of NO₂ measured from January 1, 2019, to December 31, 2023.

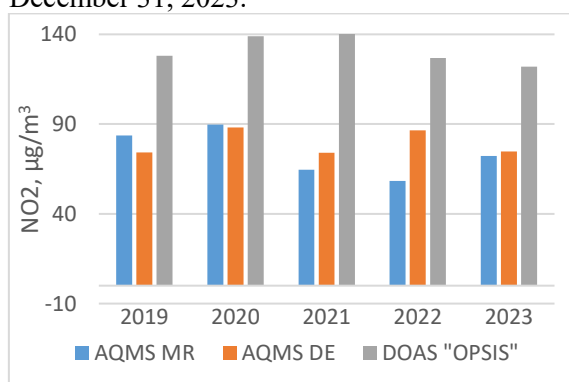


Fig. 2. HHA NO₂ concentrations

Figure 2 shows that the HHC of NO₂ during the five-year period remained below the hourly standard (200 µg/m³) and the upper assessment threshold (140 µg/m³). Only at DOAS "OPSIS" was the lower threshold (100 µg/m³) exceeded, but the number of exceedances remained below the regulated limit of 18 (Table 2).

To obtain a more comprehensive profile of NO₂ pollution, maximum daily average concentrations were also determined for the three fixed monitoring stations (Figure 3).

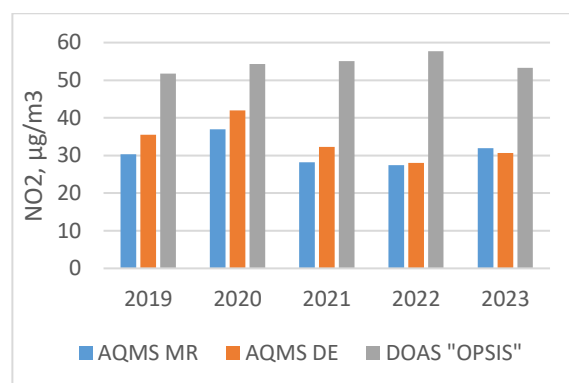


Fig. 3. Maximum daily average of NO₂

Figure 3 indicates that the highest daily average NO₂ values were measured at the DOAS "OPSIS" station, likely due to its proximity to the busiest traffic artery in Burgas. The results also showed that relatively elevated concentrations are observed primarily during the summer season. This confirms that motor vehicles are the primary source of NO₂ emissions in the city.

Figure 4 illustrates the annual average NO₂ concentrations (in µg/m³) from 2019 to 2023 for AQMS MR, AQMS DE and DOAS "OPSIS" [RIEW, 2024]. Table 3 presents summarized data from the Mobile Station [Burgas Municipality, 2019–2023].

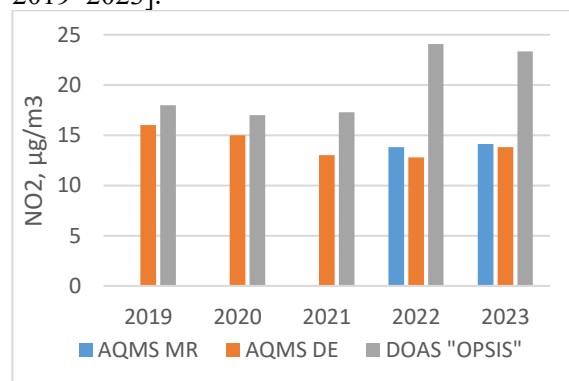


Fig. 4. Annual average NO₂ concentrations.

Table 3. Summary data from the Mobile Station for the period 2019–2023

Year	Number of monitoring stations	Number of data input	Annual Average Value, µg/m ³
2019	8	8131	25,1
2020	6	8538	7,88
2021	4	5123	5,1
2022	8	8540	9,3
2023	8	7688	14,08

No annual average values were reported for AQMS MR for the years 2019–2021, due to an

insufficient number of valid hourly measurements to calculate annual averages.

The results presented in Figure 4 and Table 3 show that:

- The highest annual NO₂ values were recorded by the DOAS "OPIS" station.
- In 2020 and 2021, annual average concentrations were lower than in 2019, which can be attributed to the COVID-19 pandemic restrictions on transportation and industrial activity.
- In 2022 and 2023, the annual average NO₂ levels remained well below the regulatory limit.

- NO₂ concentrations near busy intersections and traffic corridors remained relatively elevated during summer, although still within permissible limits.

Health Status Analysis of the Population Based on ICD-10 Class X "Diseases of the Respiratory System" and Class II "Neoplasms" in the Burgas Region

Table 4 presents data on the number of registered cases of diseases in healthcare facilities in the municipality of Burgas. The data are categorized by disease classes and specific nosological units. Morbidity was monitored across two age groups: 0–17 years and over 18 years. The incidence rate was calculated per 100,000 inhabitants (RHI, Report 2024).

Table 4. Number of registered cases in Healthcare Facilities in Burgas Municipality under ICD-10 Class X “Diseases of the Respiratory System” and Class II “Neoplasms” for the Period 2019–2023

Disease	Age group	2021	2022	2023
Acute upper respiratory infections J00-J06	0-17	123 297	154 857	177 636
	Over 18	7088	8775	10398
Morbidity has increased among both children and adults, continuing the trend observed in previous years.				
Influenza and pneumonia (J10 - J18)	0-17	2961	4200	4076
	Over 18	2632	1270	1 176
Morbidity has decreased.				
Other acute lower respiratory infections (J20 - J22)	0-17	16434	22847	21 275
	Over 18	3922	4125	4 136
Morbidity has decreased among children but increased among adults.				
Other diseases of the lower respiratory tract (J30 - J39)	0-17	5747	8757	9 256
	Over 18	2115	2305	2 354
Morbidity shows an increasing trend among both children and adults, as in previous years.				
Chronic lower respiratory diseases (J40 - J47)	0-17	1843	2012	1674
	Over 18	1935	2190	2333
Among children, morbidity has decreased; among adults, it has increased, continuing the trend from previous years.				
Lung diseases due to external agents (J60 - J70)	0-17	6	13	16
	Over 18	7	3	15
Morbidity has increased among both children and adults.				
Malignant, benign and neoplasms of unspecified origin (C30 - C39; D14, D15; D38)	0-17	9	13	42
	Over 18	255	293	482
Morbidity among both children and adults shows an upward trend, similar to previous years.				

Analysis of Morbidity in Burgas Municipality Based on ICD-10 Class X “Diseases of the Respiratory System” and Class II “Neoplasms”

Table 4 shows an increase in morbidity among the population over 18 years of age across all diagnostic groups, with the exception of “Influenza and pneumonia (J10–J18).” Among children aged 0–17 years, an increase was also observed in the categories “Acute upper respiratory infections

(J00–J06),” “Other diseases of the lower respiratory tract (J30–J39),” “lung diseases due to external agents (J60–J70),” and “Malignant, benign and unspecified neoplasms (C30–C39).”

Relationship Between Air Pollution by NO₂ and Morbidity in Burgas Municipality

The analysis of NO₂ air pollution revealed a stable trend of maintaining nitrogen dioxide concentrations below the legally established limits

(Fig. 4 and Table 3). Similar trends were observed for other major air pollutants. A decline in the annual average values of PM₁₀, PM_{2.5} and SO₂ was recorded in 2023 compared to 2021 and 2022. Ozone levels also remained within the regulatory limits. Based on data from the network of monitoring stations, which are representative of the respective areas of the city, air quality in Burgas improved in 2023 relative to 2022. This improvement is the result of multiple measures undertaken by Burgas Municipality to improve air quality, including traffic management, replacement of diesel buses with electric ones, switching from conventional heating methods to environmentally friendly alternatives, intensive street cleaning and other initiatives outlined in the “Air Quality Improvement Program of Burgas Municipality for the Period 2021–2027.”

However, concerns arise from the fact that the number of registered diseases in ICD-10 Class X “Diseases of the Respiratory System” and Class II “Malignant and Benign Neoplasms and Neoplasms of Uncertain or Unknown Behavior” [ECA, Report 2018] increased in 2023 compared to 2021 and 2022. This discrepancy may be explained by the fact that the pollution levels recorded by monitoring stations do not accurately reflect the actual exposure experienced by individuals, particularly during time spent in high-pollution microenvironments.

NO₂ is primarily released during fuel combustion in motor vehicle engines and is emitted through exhaust pipes. Since NO₂ is heavier than air, it disperses slowly, accumulating in transportation microenvironments such as intersections, traffic lights, bus stops and congestion zones (McNabola et al., 2009). Although people spend relatively little time in these environments, their exposure can be significant. Moreover, due to NO₂’s density, pollution levels should be measured at breathing zone height (approximately 150 cm), where exposure is most relevant.

Potential of Portable Devices for Measuring NO₂ Air Pollution

Air quality monitoring in the Republic of Bulgaria, including in Burgas Municipality, is carried out using high-grade equipment such as automated measuring stations (AMS) and DOAS systems. Although these systems provide accurate and reliable data, they represent generalized information for specific areas and do not capture the variability of exposure within the urban environment.

In cities, air pollution is highly variable across space and time. To obtain representative data on population exposure to NO₂, measurements from fixed stations should be supplemented with data reflecting real exposure during everyday activities in urban “hot spots” — such as during travel by public or private transport, at intersections, traffic lights and congested areas. Measurements in transportation microenvironments have already been conducted in many countries and do not require expensive high-grade sensor stations. Instead, more affordable, handheld portable devices can be used. Although such devices still face challenges in accuracy, they are increasingly recognized as viable alternatives and their use is expanding rapidly. These tools provide valuable results for assessing relative changes in air quality and for identifying urban hot spots, thereby improving our understanding of how pollution impacts public health.

Conclusion

Burgas Municipality has implemented a number of initiatives—particularly in the transport sector—that have contributed to a sustained trend of nitrogen dioxide levels remaining well below regulatory thresholds. In theory, such improvements in air quality should prevent increases in population morbidity. However, the number of registered cases in ICD-10 Class X “Diseases of the Respiratory System” and Class II “Neoplasms” rose in 2023 compared to 2021 and 2022.

This inconsistency may be attributed to the fact that the data recorded by automated measuring systems and DOAS stations do not fully capture the actual exposure individuals face in urban hot spots—particularly in transportation microenvironments, during travel, at intersections, traffic lights and in congestion zones.

By supplementing the data from fixed monitoring stations with measurements conducted in transportation microenvironments, it is possible to establish a stronger correlation between air pollution and morbidity in Burgas Municipality. These additional measurements can be performed using handheld, portable devices that offer reliable insight into relative changes in air quality, including NO₂ concentrations.

References

Burgas Municipality.2024. Report on the implementation of the Program for Improving the

Quality of Atmospheric Air for the period 1.01.2019 to 31.01.2023. Burgas 2020-2024.

Castell, N., F.Dauge, P. Schneider et al. 2017. Can Commercial Low-Cost Sensor Platforms Contribute to Air Quality Monitoring and Exposure Estimates? *Environ. Int.*, 99, 293–302.

Environmental Protection Agency. Integrated Science Assessment for Oxides of Nitrogen—*Health Criteria*. 2016. Research Triangle Park, NC. 79

Environmental Protection Agency. 2018. Review of the Primary National Ambient Air Quality Standards for Oxides of Nitrogen, 40 CFR Part 50, *Federal Register*. 83, No. 75/2018.

European Court of Auditors. Special Report No 23/2018.

European Environment Agency. 10 dec 2024. Air pollution

Guarnieri, M. and J. Balmes. Outdoor air pollution and asthma. *Lancet* 383, 9928, pp1581–1592.

Jiao, W., G.Hagler, R.Williams et al. 2016. Community Air Sensor Network (CAIRSENSE) Project: Evaluation of Low-Cost Sensor Performance in a Suburban Environment in the south-eastern United States. *Atmos. Meas. Tech.*, 9, 11, pp 5281–5292.

Kienzler, S., J.Souares, A. Ortiz et al.2022. ETC HE Report 2022/11 Estimating the morbidity related environmental burden of disease due to exposure to PM2.5, NO2 and O3 in outdoor ambient air. *Eionet Portal*, 28 Nov.

Kowalska, M., M. Skrzypek, M. Kowalski et al.2020. Effect of NO_x and NO₂ Concentration Increase in Ambient Air to Daily Bronchitis and Asthma Exacerbation, Silesian Voivodeship in Poland. *Int J Environ Res Public Health*, Jan 24;17(3):754.

Kumar, P., L. Morawska, C. Martani et al. 2015. The Rise of Low-Cost Sensing for Managing Air Pollution in Cities. *Environ. Int.*, 75, 199–205.

Laumbach, R. J. and H. M. Kipen. 2012. Respiratory health effects of air pollution: Update on biomass smoke and traffic pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 129,1, pp3–11.

Mc Nabola, A. A., B.M. Broderick, L.W. Gill. 2009. The impacts of inter-vehicle spacing on in-vehicle air pollution concentrations in idling urban traffic conditions. *Transp. Res. Part D: Trans. and Environ.* 14, 8, pp 567–575.

Ning, Z., C.S. Cheung, Y. Lu et al. 2005. Hung, Experimental and numerical study of the dispersion of motor vehicle pollutants under idle condition. *Atmospheric Environmen.*, 39, 40, pp7880–7893.

Olaniyan, T., M. Jeebhay, M. Röösl et al. 2020. The association between ambient NO2 and PM2.5 with the respiratory health of school children residing in informal settlements: A prospective cohort study. *Environmental Research*, 186,2020, pp109606. ISSN 0013-9351,

Regional inspectorate for the environment and waters Burgas, Regional report on the state of the environment 2023. Burgas. 2024.

Regulation No. 12 of July 15, 2010 on standards for sulphur dioxide, nitrogen dioxide, fine particulate matter (PM), lead, benzene, carbon monoxide and ozone in ambient air. Ministry of Environment and Health, Sofia.2010.

Regional Health Inspectorate. 2024. Report on the impact of ambient air on the health of the population for 2023. Burgas. 25.05.2024r.

Restrepo, C., R. Zimmerman, G. Thurst et al. 2004. A comparison of ground-level air quality data with New York State Department of Environmental Conservation monitoring stations data in South Bronx, New York. *Atmos. Environ.*, 38, 31, pp5295–5304.

Restrepo, C. E., J. S. Simonoff, G. D Thurston et al. 2012. Asthma Hospital Admissions and Ambient Air Pollutant Concentrations in New York City. *Journal of Environmental Protection*, 3, 9A, pp1102–1116.

Restrepo C. 2021. Nitrogen Dioxide, Greenhouse Gas Emissions and Transportation in Urban Areas: Lessons from the Covid-19 Pandemic. *Front. Environ. Sci., Sec. Toxicology, Pollution and the Environment*, 9 pp 1–9.

World health Organization, World health statistics. 2024. Digital publication.

Žak M., E. Melaniuk-Wolny, K. Widziewicz. 2017. The exposure of pedestrians, drivers and road transport passengers to nitrogen dioxide. *Atmospheric Pollution Research*, 8, 4, pp781–790.

Доц. д-р Никола Стоянов Тодоров
Бургаски Държавен Университет „Проф. д-р Асен
Златаров“
Катедра: Екология и опазване на околната среда
Служебен адрес: 8010, гр. Бургас, бул. Проф. Якимов 1, Неорганичен Корпус, кабинет 217
e-mail: nikola_todorov@btu.bg
телефон: 0886 054523



ИЗПОЛЗВАНЕ НА ГЕНЕРАТИВЕН ИЗКУСТВЕН ИНТЕЛЕКТ

Тереза Стефанова, Росен Пасарелски

USING GENERATIVE ARTIFICIAL INTELLIGENCE

Tereza Stefanova, Rosen Pasarelski

ABSTRACT: *Generative artificial intelligence technology has been rapidly adopted by businesses across sectors. Generative AI has already begun to transform roles from sales to software development, and a number of jobs have significant potential for automation with generative AI tools.*

The paper examines the potential for automation with and without generative AI across different job groups and by education level. It also looks at the share of generative AI use in and outside the workplace worldwide in 2023 - by region and by industry, as well as the industry distribution of companies using ChatGPT in their business.

Key words: generative artificial intelligence; using GenAI; GenAI automation potential.

Въведение

Технологията на генеративния изкуствен интелект (Generative AI) бързо беше възприета от бизнеси в различни сектори. Приложенията, които генерират изображения, текст, видеоклипове и други, станаха широко достъпни за обществено ползване. Генеративният изкуствен интелект вече започна да трансформира ролята от продажби към разработка на софтуер, а редица работни места имат значителен потенциал за автоматизация с генеративни AI инструменти.

Генеративният изкуствен интелект може да окаже най-голямо влияние върху сътрудничеството и прилагането на експертни знания - дейности, които преди това имаха по-нисък потенциал за автоматизация.

В статията се разглежда потенциалът за автоматизация със и без генеративен изкуствен интелект в различни групи дейности, и по ниво на образование. Отразен е дялът на използването на генеративен AI на работното място или извън него в световен мащаб през 2023 г. - по региони и по отрасли, както и отрасловото разпределение на компаниите, използващи ChatGPT в своя бизнес.

Потенциал за автоматизация с генеративен изкуствен интелект

Цялостен потенциал за автоматизация със и без генеративен изкуствен интелект в различни групи дейности

Възможностите на генеративния изкуствен интелект увеличават потенциала за автоматизация на всички видове дейности, но в различна степен.

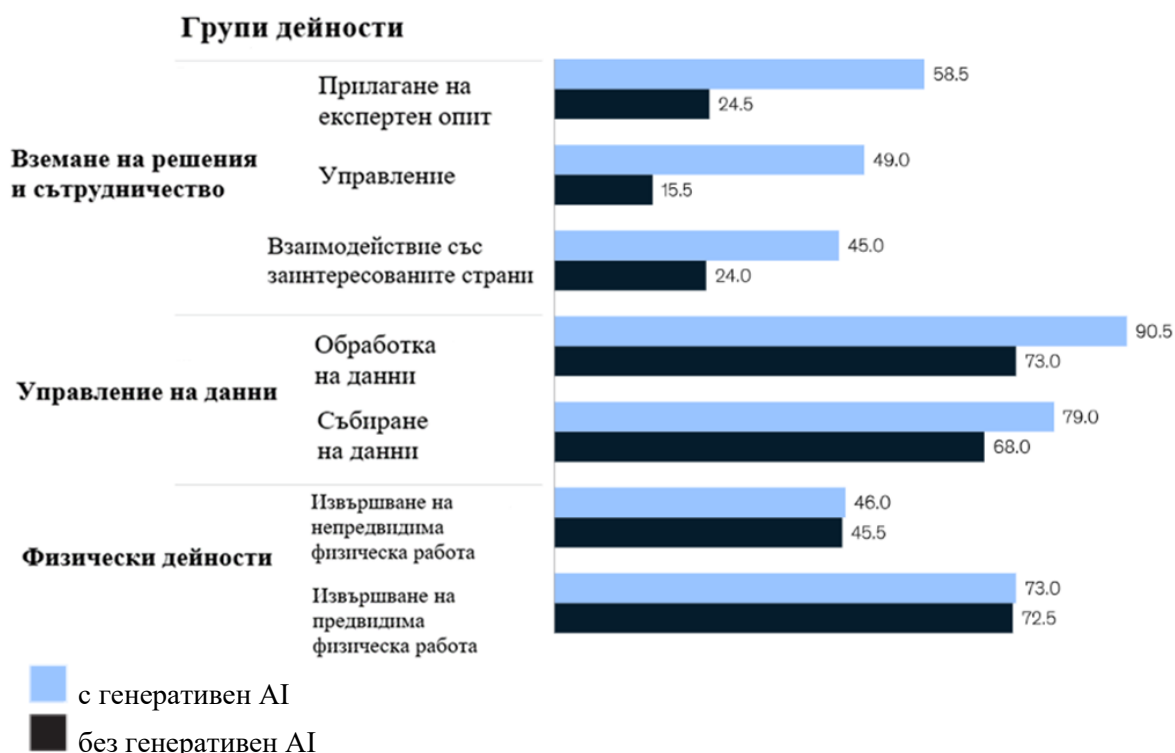
По-ранните варианти на технологията за автоматизация засягаха най-вече физическите работни дейности, но генеративният изкуствен интелект вероятно ще има най-голямо въздействие върху работата със знания.

Потенциалът за автоматизация с генеративен AI се разглежда главно по отношение на управлението на данни и на вземане на решения и не толкова по отношение на физически дейности. Генеративният изкуствен интелект няма значително въздействие върху автоматизацията на физическите дейности. Генеративният AI е изцяло цифров процес и е много малко вероятно да се използва в приложения, изискващи физическа сила.

На фиг. 1 е показан общият потенциал за техническа автоматизация със и без генеративен изкуствен интелект през 2023 г., в глобален мащаб. Сравнен е потенциалът за автоматизация на три групи дейности:

Вземане на решения и сътрудничество, Управление на данни и Физически дейности, при използването на Gen AI и оценка на

автоматизацията на работата преди неговата поява.



Фиг. 1. Общ потенциал за техническа автоматизация със и без генеративен изкуствен през 2023 г., в %
Източник: (Chui, 2023)

Предишните поколения технологии за автоматизация бяха особено ефективни при автоматизиране на задачи за управление на данни, свързани с тяхното събиране и обработка. Най-новите приложения на генеративния AI могат да изпълняват набор от рутинни задачи, като реорганизация и класификация на данни. Използването на генеративен изкуствен интелект в процесите на събиране и обработка на данни увеличава потенциала за автоматизация. Генеративният AI повишава ефективността и на двата процеса, но при обработката на данни увеличението е значително – над 90% (фиг. 1).

Генеративният изкуствен интелект увеличава потенциала за автоматизация и при процесите по вземане на решения и сътрудничество. Подобряване на автоматизацията се наблюдава при прилагането на експертиза, управлението и взаимодействието със заинтересованите страни. През 2023 г. (фиг. 1) най-значително е въздействието на генеративния AI в процесите на управление, където потенциалът

за автоматизация се е увеличил повече от три пъти (Chui, 2023).

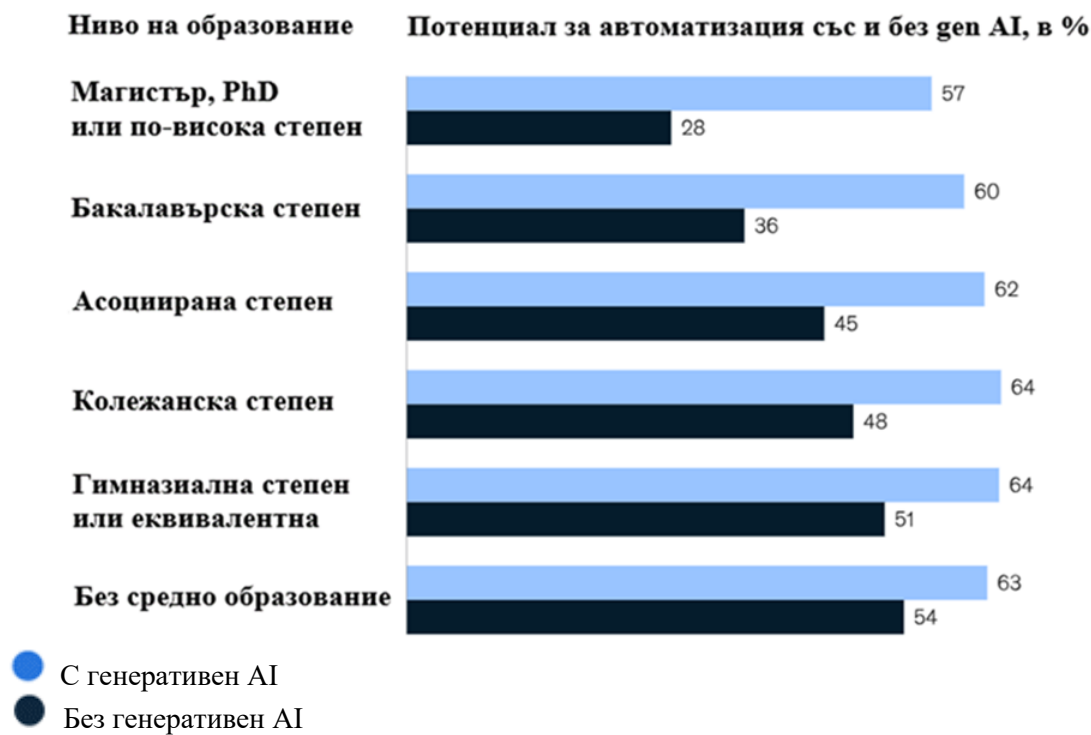
Потенциал за автоматизация със и без генеративен изкуствен интелект в САЩ през 2023 г., по ниво на образование

В общия случай внедряването на технологии за автоматизация се характеризира с тенденция да има най-голямо въздействие върху работници с най-ниски нива на квалификация. При генеративния AI се наблюдава обратният модел – вероятно ще има най-голямо нарастващо въздействие чрез автоматизиране на някои от дейностите на служители с по-висока степен на образование (фиг. 2).

В САЩ се наблюдава голям потенциал за автоматизация с генеративен изкуствен интелект за професии с различно ниво на образование (фиг. 2). При професиите, изискващи висока степен на образование (бакалавър, магистър, доктор и по-висока) потенциалът за автоматизация е почти два пъти по-голям, отколкото преди появата на генеративния AI. Около 16% - 17% е разликата в потенциала за

автоматизация при професиите, изискващи асоциирана степен или колеж. Работните места, които изискват по-ниско образование, обикновено са трудни за автоматизиране и са по-зависими от физическия труд. При позициите за ниво на образование под средното,

разликата в потенциала за автоматизация на работата със и без изкуствен интелект е едва 9%. Данните са получени от проучване със съдействието на McKinsey & Company през 2023 г. в САЩ (Chui, 2023) .



Фиг. 2. Потенциал за автоматизация със и без генеративен изкуствен интелект в САЩ през 2023 г., по ниво на образование
Източник: (Chui, 2023)

Въздействието на генеративния изкуствен интелект само по себе си може да автоматизира почти 10% от задачите в икономиката на САЩ. Това засяга всички спектри от работни места, но Gen AI е много по-концентриран върху работни места с по-ниско заплащане и квалификация.

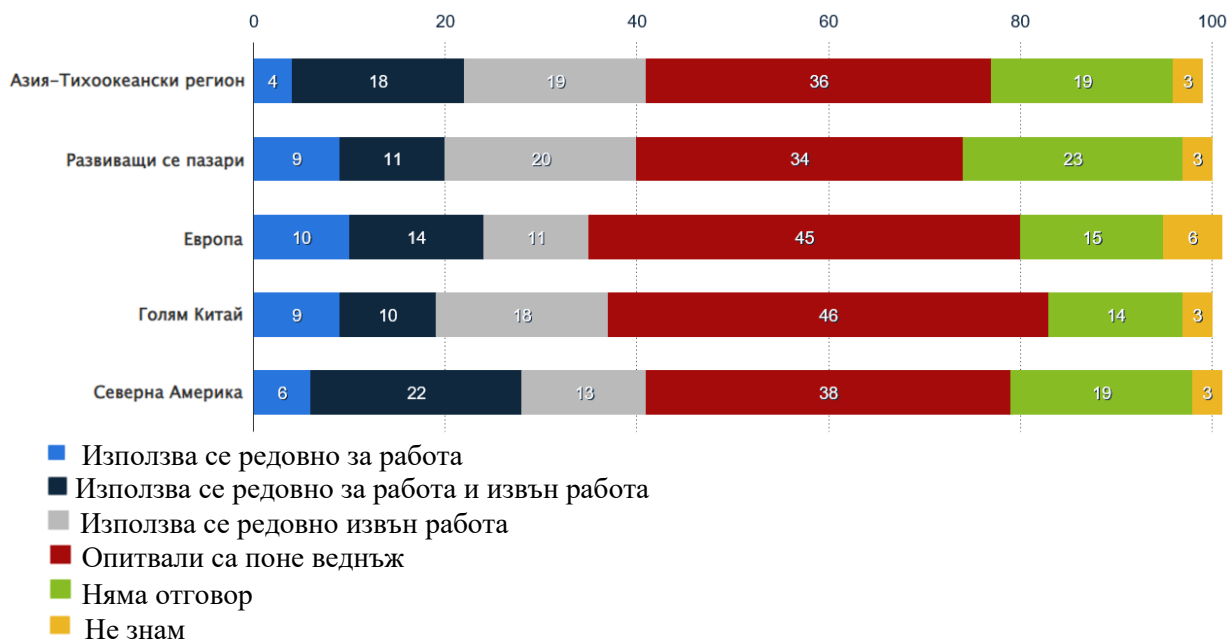
Използване на генеративен изкуствен интелект на работното място или извън него по региони и по отрасли

McKinsey & Company проучва в различни страни по света използването на генеративен изкуствен интелект на работното място или извън него по отрасли и по региони.

Дял на използването на генеративен изкуствен интелект на работното място или извън него в световен мащаб през 2023 г., по региони

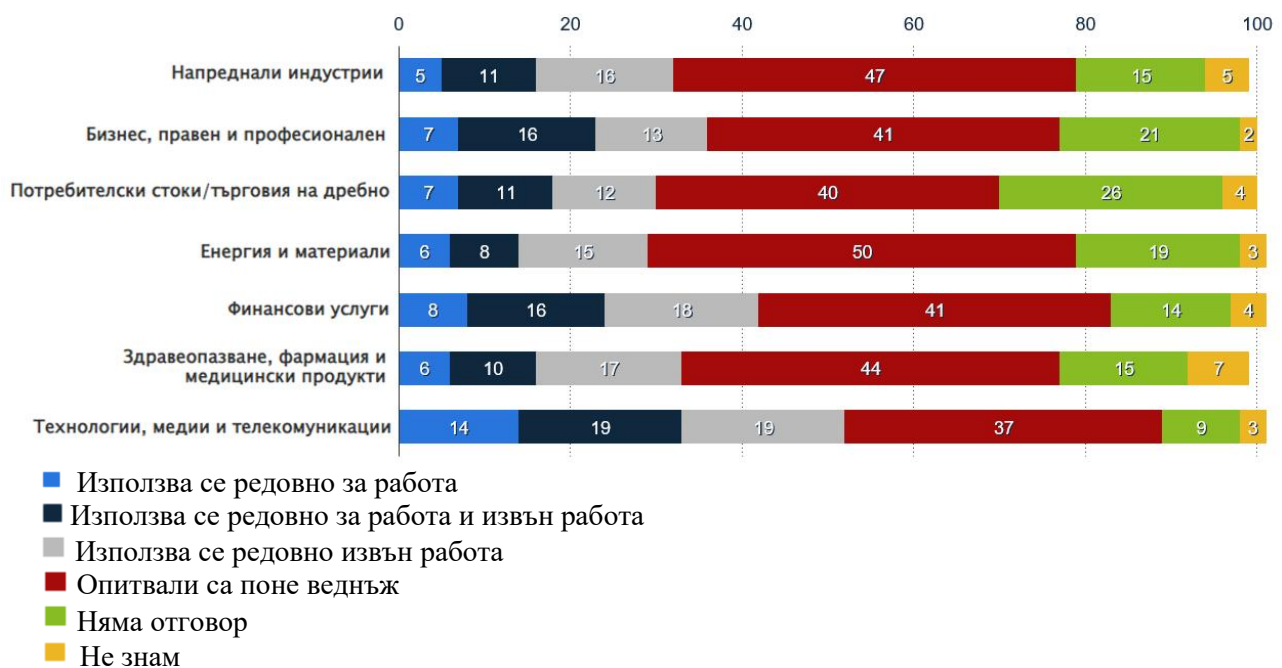
Делът на респондентите, използващи генеративен AI на работа или извън работа през 2023 г., по региони е показан на фиг. 3.

В световен мащаб Европа е водеща при тези, които използват генеративен AI специално на работното място. Най-голям дял потребители, редовно използващи генеративен AI за работа и извън нея има в Северна Америка, след тях са потребителите от Азия-Тихоокеански регион. Най-малко използват генеративен AI потребителите от развиващите се пазари (Share of respondents using generative AI at work or outside of work, by region, 2023).



Фиг. 3. Дял на респондентите, използващи генеративен AI на работа или извън работа през 2023 г., по региони

Източник: (Share of respondents using generative AI at work or outside of work, by region, 2023)



Фиг. 4. Дял на респондентите, използващи генеративен AI на работа или извън работа през 2023 г., по отрасли

Източник: (Share of respondents using generative AI at work or outside of work, by industry, 2023)

Дял на използването на генеративен изкуствен интелект AI на работното място или извън него в световен мащаб през 2023 г., по отрасли

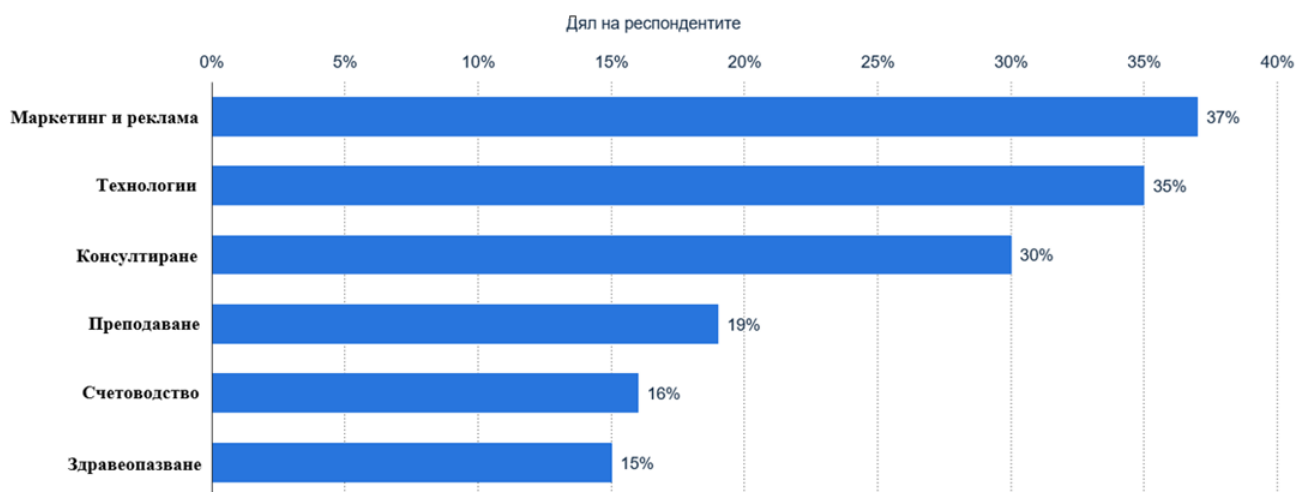
Повечето хора в почти всички индустрии по света са изпробвали генеративен AI инструмент поне веднъж през 2023 г. (фиг. 4). Специалистите работещи в сферата на технологиите, медиите и телекомуникациите редовно

използват генеративен AI в своите бизнес практики и извън работа (Share of respondents using generative AI at work or outside of work, by industry, 2023). Почти същите са резултатите и в напредналите индустрии. По-слабо е използването му в сферата на финансовите услуги, здравеопазването и енергия и материали. Най-голямата група от тези, които не са имали контакт с генеративни AI инструменти е представлявана от работещите в търговията на дребно и индустрията за потребителски стоки.

Използване на генеративен изкуствен интелект на работното място в САЩ през 2023 г., по отрасли

В началото на 2023 г. в САЩ е направено проучване за степента на използване на

генеративен изкуствен интелект на работното място (Rate of generative AI adoption in the workplace in the United States, by industry, 2024). Компаниите, които са участвали в проучването са Amazon, Bank of America, Edelman, Google, IBM, JPMorgan и Twitter. От резултатите се вижда (фиг. 5), че изкуственият интелект се използва в най-голяма степен в сферата на маркетинга и рекламата (37%), и в Технологиите (35%). Най-малко е приложението на AI при счетоводните дейности (16%) и в Здравеопазването (15%). Така приложението на изкуствения интелект се откроява предимно в творчески дейности и в технологични процеси.



Фиг. 5. Процент на използване на генеративен AI на работното място в САЩ през 2023 г., по отрасли

Източник: (Rate of generative AI adoption in the workplace in the United States, by industry, 2024)

Компании, използващи ChatGPT в своя бизнес през 2023 г., по отрасли

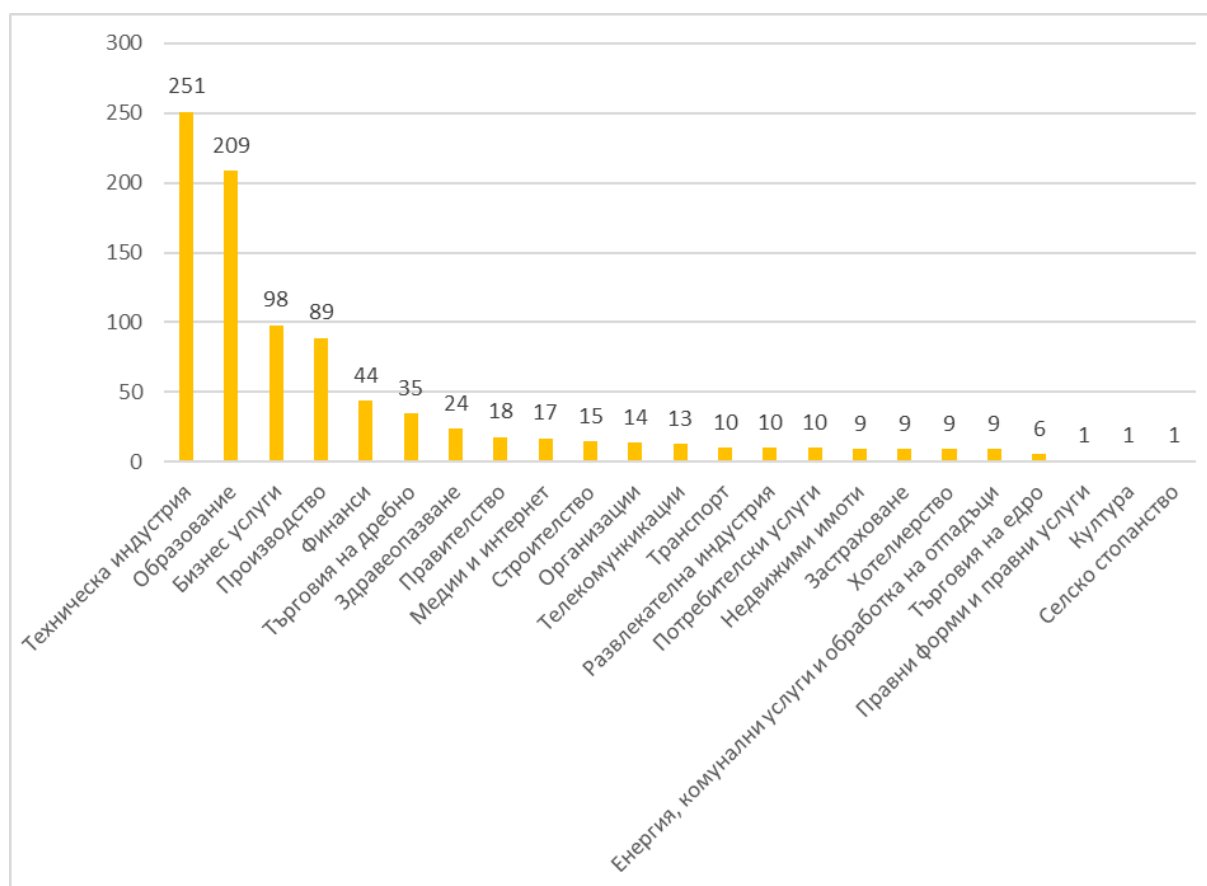
Генеративни AI приложения като ChatGPT, GitHub Copilot, Stable Diffusion и други, навлязоха в ежедневието на хората по света благодарение на тяхната широка полезност.

През последните години се наблюдава значително използване на ChatGPT. Базираният на изкуствен интелект chatbot даде възможност на милиони потребители да експериментират с AI и да станат свидетели на удивителните му възможности.

Проучване сред фирми и институции от цял свят установява, че през 2023 г. ChatGPT се е използвал най-много в техническата индустрия и в образованието (Amount of companies

using ChatGPT in their business function, by industry, 2024). Около 100 компании в производството и бизнес услугите също използват ChatGPT (фиг. 6). В редица индустрии обаче, той се използва от малък брой компании – под 50. През 2023 г. в сектори като селското стопанство, културната и юридическата индустрия използването на ChatGPT е било минимално.

Въпреки, че все още има ограничения, ChatGPT дава впечатляващи резултати, карайки хората да осъзнаят колко далеч вече е стигнал изкуственият интелект.



Фиг. 6. Брой компании, използващи ChatGPT в своите бизнес функции през 2023 г., по отрасли
Източник: (Amount of companies using ChatGPT in their business function, by industry, 2024)

Заклучение

Въздействието на генеративния AI върху повечето физически работни дейности е много по-малко, тъй като неговите способности са основно проектирани да изпълняват когнитивни задачи. В резултат на това генеративният AI вероятно ще има най-голямо въздействие върху работата със знания. Значително е въздействието върху дейностите свързани с прилагане на експертен опит при вземане на решения, планиране и творчески задачи, както и при управлението и развитие на хора.

През следващите години генеративният изкуствен интелект ще бъде включен в редица потребителски приложения. Системите на генеративния AI могат да генерират ново съдържание, концепции и идеи, докато комуникират с потребителите. Моделите с общо предназначение също ще бъдат комерсиализирани в близко бъдеще. Това ще доведе до интегриране на функциите на големи езикови модели (Large Language Models, LLM) във всяко приложение.

Очаква се до края на това десетилетие изкуственият интелект да работи на средно ниво на човешка производителност за повечето от техническите дейности, а неговата производителност да се конкурира с най-добрите специалисти, изпълняващи тези задачи. По-находчивите мениджъри на предприятията създават инициативи за автоматизация с цел стимулиране на растежа на приходите, повишаване на производителността и оптимизиране на разходите. Освен тези положителни ефекти, автоматизацията ще помогне за намаляване на риска, за предоставяне на трансформирани цифрови продукти и възможности, като освободи персонала да работи върху дейности с по-висока стойност.

Литература

1. Amount of companies using ChatGPT in their business function in 2023, by industry, Statista, August 12, 2024. Available from: <https://www.statista.com/statistics/1384323/industries-using-chatgpt-in-business/>

2. Chui, M., et al. 2023. The economic potential of generative AI: The next productivity frontier. McKinsey&Company, June 14, 2023, PDF

3. Rate of generative AI adoption in the workplace in the United States 2023, by industry, Statista, May 10, 2024. Available from: <https://www.statista.com/statistics/1361251/generative-ai-adoption-rate-at-work-by-industry-us/>

4. Share of respondents using generative AI at work or outside of work in 2023, by industry, Statista, August 2023. Available from: <https://www.statista.com/statistics/1407402/generative-ai-use-by-industry/>

5. Share of respondents using generative AI at work or outside of work in 2023, by region, Statista, August 2023. Available from: <https://www.statista.com/statistics/1407412/generative-ai-use-by-region/>

6. Stefanova, T. 2024. Novite tehnologii –

prilozheniya, profesii, umeniya. Sofiya, Izd. „Askoni-Izdat“

доц. д-р Тереза Стефанова

Нов български университет
Департамент „Телекомуникации“
гр. София, бул. „Монтевидео“ 21,
корпус 2, офис 609
е-mail: tstefanova@nbu.bg

проф. д-р Росен Пасарелски

Нов български университет
Департамент „Телекомуникации“
гр. София, бул. „Монтевидео“ 21,
корпус 2, офис 616
е-mail: rpasarelski@nbu.bg



ОБЗОР НА ПУБЛИКУВАНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ПРИЛАГАНЕ НА ИНТЕРКРИТЕРИАЛНИЯ АНАЛИЗ В ОБЛАСТТА НА ХИМИЯТА И ТЕХНОЛОГИЯТА НА НЕФТА

Георги Паличев, Георги Георгиев, Добромир Йорданов

REVIEW OF PUBLISHED RESEARCH ON THE APPLICATION OF INTERCRITERIA ANALYSIS IN THE FIELD OF PETROLEUM CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

Georgi Palichev, Georgi Georgiev, Dobromir Yordanov

ABSTRACT: This study presents brief notes on the theory of intercriteria analysis and its application in the field of chemistry and technology of petroleum for a period of 10 years (2015 – 2025). During this period, 43 scientific articles were published, three reports were presented and one monograph was published, dedicated to the application of intercriteria analysis in the study of chemistry and technology of petroleum. The application of intercriteria analysis in oil refining practice is associated with the realization of an economic effect of about 19 million USD.

Keywords: intercriteria analysis, applications in petroleum chemistry and technology

Кратки бележки върху теорията на интеркритериалния анализ и неговото програмно реализиране

Интеркритериалният анализ (ICrA) е инструмент, чрез който се оценяват степента на връзка между изследвани критерии на многофакторни обекти. Той е създаден в ИБФБМЕ през 2014г. [1]. Той се основава на два математически апарата:

- алгебричния апарат на индексните матрици за обработка на масиви от данни с различни измерения [2,3];
- и интуиционистки размитите множества като математически инструмент за обработка на неопределеността [4–7].

При ICrA масиви от данни, получени чрез измерване на множество критерии на различни многофакторни обекти, се обработват, за да се изчисли за всички двойки критерии интуиционистки размита двойка стойности в интервала $[0;1]$, които съответстват на нивата на положителен консонанс, отрицателен консонанс и дисонанс между всяка двойка критерии. В този си вид подходът отчита неопределеността, която е присъща на повечето моделирани процеси и обекти от реалния живот.

Интуиционистки размитите множества (ИРМ, вж. [8, 9]), въведени от Атанасов, са раз-

ширение на концепцията за размити множества, дефинирана от Zadeh. Нека E е универсум. IFS A^* се определя от

$$A^* = \{ \langle x, \mu_A(x), \nu_A(x) \rangle \mid x \in E \}$$

където $\mu_A(x), \nu_A(x): E \rightarrow [0, 1]$, представляват функциите, които дават степените на принадлежност и непринадлежност за всеки елемент $x \in E$ съответно към фиксирано подмножество A на E , така че $0 \leq \mu_A(x) + \nu_A(x) \leq 1$.

Интуиционистки размитите двойки (ИРД, вж. [10]) са обект под формата на подредена двойка $\langle a, b \rangle$, където $a, b \in [0, 1]$ и $a + b \leq 1$. Тя се използва като оценка на обекти или процеси. Нейните компоненти (a и b) се интерпретират съответно като степени на принадлежност (валидност и т.н.) и нечленуване (невалидност и т.н.). За две ИРД и се определят следните отношения:

$$x < y \quad \text{iff} \quad a < c \text{ and } b > d$$

$$x \leq y \quad \text{iff} \quad a \leq c \text{ and } b \geq d$$

$$x = y \quad \text{iff} \quad a = c \text{ and } b = d$$

$$x \geq y \quad \text{iff} \quad a \geq c \text{ and } b \leq d$$

$$x > y \quad \text{iff} \quad a > c \text{ and } b < d$$

В [2, 3] Атанасов въвежда и развива теорията на понятието индексирани матрица (ИМ) и

изследва основните ѝ свойства. Нека I е фиксирано множество от индекси, а $\mathfrak{R}$ е множеството от реални числа. Нека K и $L(K, L \subset I)$, са множества от индекси. ИМ е обект със следната форма:

$$K, L, \left\langle \left\langle a_{k_i, l_j} \right\rangle \right\rangle \equiv$$

	l_1	...	l_n
k_1	a_{k_1, l_1}	...	a_{k_1, l_n}
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
k_m	a_{k_m, l_1}	...	a_{k_m, l_n}

където $K = \{k_1, k_2, \dots, k_m\}$, $L = \{l_1, l_2, \dots, l_n\}$ и за $1 \leq i \leq m$, и $1 \leq j \leq n: a_{k_i, l_j} \in \mathfrak{R}$.

Разширението на ИМ е интуиционистка развита ИМ (ИРИМ, вж. [3]), който има вида:

$$K, L, \left\langle \left\langle \mu_{k_i, l_j}, \nu_{k_i, l_j} \right\rangle \right\rangle \equiv$$

	l_1	...	l_n
k_1	$\langle \mu_{k_1, l_1}, \nu_{k_1, l_1} \rangle$	...	$\langle \mu_{k_1, l_n}, \nu_{k_1, l_n} \rangle$
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
k_m	$\langle \mu_{k_m, l_1}, \nu_{k_m, l_1} \rangle$	...	$\langle \mu_{k_m, l_n}, \nu_{k_m, l_n} \rangle$

където:

$$1 \leq i \leq m, 1 \leq j \leq n, \quad 0 \leq \mu_{k_i, l_j}, \nu_{k_i, l_j}, \mu_{k_i, l_j} + \nu_{k_i, l_j} \leq 1,$$

т.е. $\langle \mu_{k_i, l_j}, \nu_{k_i, l_j} \rangle$ е ИРД.

$$A \equiv$$

	O_1	...	O_n
C_1	a_{C_1, O_1}	...	a_{C_1, O_n}
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
C_m	a_{C_m, O_1}	...	a_{C_m, O_n}

където за всяко $p, q (1 \leq p \leq m, 1 \leq q \leq n)$:

- C_p е критерий, участващ в оценката;
- O_q е обект, подлежащ на оценка;
- a_{C_p, O_q} е реално число или друг обект,

който има сравнима връзка R с друг a – обект, така, че за всяко $i, j, k: R(a_{C_k, O_i}, a_{C_k, O_j})$ е дефинирано. Нека $\bar{R}$ да е двойна връзка на R в смисъл, че ако R е изпълнен, това $\bar{R}$ не е изпълнен и обратно. Например, ако ' R ' е връзката '>', тогава $\bar{R}$ е връзката '<', и обратно.

Нека $S_{k,l}^\mu$ е броят на случаите, в които $R(a_{C_k, O_i}, a_{C_k, O_j})$ и $R(a_{C_l, O_i}, a_{C_l, O_j})$ са едновременно изпълнени. Нека $S_{k,l}^\nu$ е броят на случаите, в които

$R(a_{C_k, O_i}, a_{C_k, O_j})$ и $\bar{R}(a_{C_l, O_i}, a_{C_l, O_j})$ са едновременно изпълнени. Очевидно,

$$S_{k,l}^\mu + S_{k,l}^\nu \leq \frac{n(n-1)}{2}$$

Сега, за всяко k, l такава, че $1 \leq k < l \leq m$, и за $n \geq 2$, може да се дефинира:

$$\mu_{C_k, C_l} = \frac{2S_{k,l}^\mu}{n(n-1)}, \text{ и } \nu_{C_k, C_l} = \frac{2S_{k,l}^\nu}{n(n-1)}.$$

Следователно, $\langle \mu_{C_k, C_l}, \nu_{C_k, C_l} \rangle$ е ИРД. Сега, можем да построим ИРИМ:

$$B \equiv$$

	C_1	...	C_m
C_1	$\langle \mu_{C_1, C_1}, \nu_{C_1, C_1} \rangle$	...	$\langle \mu_{C_1, C_m}, \nu_{C_1, C_m} \rangle$
$\vdots$	$\vdots$	$\ddots$	$\vdots$
C_m	$\langle \mu_{C_m, C_1}, \nu_{C_m, C_1} \rangle$	...	$\langle \mu_{C_m, C_m}, \nu_{C_m, C_m} \rangle$

която определя степените на съответствие между критериите $C_1, \dots, C_m$.

Нека е дадено $\alpha, \beta \in [0, 1]$ така, че $\alpha + \beta \leq 1$.

Казваме, че критериите C_k и C_l са в:

- (α, β) – *положителен консонанс*, ако $(\mu_{C_k, C_l} > \alpha)$ и $(\nu_{C_k, C_l} < \beta)$;
- (α, β) – *отрицателен консонанс*, ако $(\mu_{C_k, C_l} < \beta)$ и $(\nu_{C_k, C_l} > \alpha)$;
- (α, β) – *дисонанс* за всички останали случаи.

Някои изследвания [11, 12, 13] свързани с прилагането на интеркритериалния анализ използват реализацията на алгоритъма ICrA в Matlab на Чорукова и колектив, но повечето изследвания, прилагащи ICrA използват специализирания софтуер, разработен от Мавров за прилагане на ICrA и представен в [97, 98]. Софтуерът на Мавров "приема две матрици от входни данни и извежда интуиционистки размитите двойки, които описват интеркритериалната връзка, като две таблици. Приложението може да работи с работни книги на Microsoft Excel или текстови файлове и предоставя начини за прехвърляне на изходните данни към други програми. То може да включва и функционалност за показване на графики на изходните данни [14]. В [15] е реализирана допълнителна графична интерпретация на резултатите от ICrA в интуиционистки размит интерпретационен триъгълник. Въпреки че представеният в [14, 15, 16] софтуер има удобен интерфейс и е лесен за използване, той страда от няколко ограничения: софтуерът работи само под Windows; копираните данни трябва да са съвместими с Microsoft Excel и в

тази връзка налага ограничение на броя на обектите (разположени в колонии).

В [17] е предложен нов междуплатформен софтуер за изпълнение на ICRA, наречен ICRAData. Софтуерът е написан на езика за програмиране Java. ICRAData визуализира резултатите в два панела - матричен и графичен изглед. Резултатите могат да се експортират в различни формати: масиви, вектори и графики. В матричния изглед данните от колоните могат да се сортират във възходящ или низходящ ред. Графичният изглед има опции за промяна на размера на интуиционистко размития триъгълник за интерпретация, за показване на мрежа и за задаване на различни цвятове на точките. Освен това избраната точка в графиката се подчертава в матричния изглед и обратно. Едно от допълнителните предимства на ICRAData е, че тя позволява и анализ на данни, представени чрез интуиционистки размити двойки. ICRAData няма ограничение за броя на обектите и разполага с много допълнителна функционалност в сравнение със софтуера на Мавров. Нещо повече, в ICRAData са реализирани пет различни алгоритъма (μ-пристрастен, непристрастен, ν-пристрастен, балансиран и претеглен) за изчисляване на интеркритериални отношения, в съответствие с актуалното развитие на теорията на ICRA [4, 12].

Колев и Стратиев [18] провеждайки библиографско изследване върху публикациите, свързани с теорията и приложението на интеркритериалния анализ установяват, че приложението на ICRA е изследвано в следните области със съответното разпределение на публикациите, посветени на конкретната област: социални науки – 1%; селско стопанство 3%; екология – 6%; икономика – 8%; медицина – 17%; индустрия – 22% и наука – 43%. Те отбелязват, че икономическият ефект от прилагането на ICRA в нефтепреработвателната индустрия е изчислен от порядъка на 19 млн USD/година, което е документирано в публикациите [19, 20, 21]. Отчитайки, че приложението на ICRA в областта на химията и технологията на нефта регистрира най-голям икономически ефект интерес представлява обобщаването на всички изследвания, използващи ICRA при изследването на химията и технологията на нефта, което се явява и цел на настоящото проучване.

Обзор върху публикациите, използващи ICRA при изследвания, проведени в областта на химията и технологията на нефта

Стратиев и колектив [22] изследват висбрекинга на девет различни нефтени вакуумни остатъка и осем техни смеси в промишлената инсталация за термичен крекинг в рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ (ЛНБ) като използват ICRA за да определят кои свойства на нефтените вакуумни остатъци имат статистически значима връзка с конверсията на нефтените вакуумни остатъци до продукти, кипящи под 360 °C. С помощта на ICRA те установяват, че съдържанието на сяра, водород и разтварящата способност на малтените имат статистически значима връзка с конверсията на гудрона до продукти, кипящи под 360 °C. Тази информация е изключително полезна при оптимизиране работата на промишлената инсталация за термичен крекинг на гудрон, тъй като позволява да се подбират такива суровини, които да обезпечат максимална конверсия. В това изследване за първи път е приложен ICRA при изследване на технологията на преработване на нефта.

Стратиев и колектив [23] изследват 22 типа нефт, от които 19, преработвани в рафинерията на ЛНБ, които ги охарактеризират по 67 критерия (свойства). За първи път химията на нефта е изследвана с помощта на ICRA в това проучване [23]. Чрез ICRA е установено, че нефтените свойства: плътност, съдържание на сяра и симулантна дестилация са в състояние да предоставят същата информация като пълен анализ на нефта, който струва около 20 000USD [24]. ICRA оценката на данните за изследваните типове нефт показва, че разтворимостта на асфалтените корелира с тяхното водородно съдържание и, че разтварящата способност на малтените корелира със съдържанието на наситени компоненти в нефта. ICRA оценката потвърждава химическото правило, че подобни се разтварят в подобни.

Стратиев и колектив [25] изследват данните от анализи на 244 типа нефт (газови кондензати, свърх леки, леки, междинни, тежки и свърх тежки типове нефт) и ги обработват чрез ICRA с цел да се да се изследват връзките между общите свойства на нефта и свойствата на неговите фракции и намиране на степента на сходство между тези 244 вида нефт. Установено е, че с изключение на общите свойства на суровия петрол, съдържанието на сяра, въглерод по Конрадсон и метали, всички останали

изследвани свойства на суровия петрол не показват статистически значими стойности или наличие на слаби статистически значими връзки с общите свойства на суровия нефт. Използването на IScA показва, че типовете нефт с много сходни свойства могат да бъдат идентифицирани, когато се използва голяма база данни за сурови петроли. По този начин въз основа на предишен опит в рафинирането на нефт се прави подбор на потенциално изгодни нови суровини за преработване в една рафинерия.

Стратиев и колектив [26] използват интеркритериален анализ за да оценят степента на близост във физикохимичните свойства на 24 вакуумни остатъка получени от първична дестилация на нефт (първични вакуумни нефтени остатъци) и 28 хидрокрекирани вакуумни остатъка (вторични вакуумни нефтени остатъци), получени от промишлената инсталация за хидрокрекинг на гудрон H-Oil в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“. Интеркритериалният анализ разкри, че както в първичните, така и във вторичните вакуумни остатъци плътността и съдържанието на въглерод на Конрадсон се намират в много силен положителен консонанс. Свойствата съдържание на въглерод по Конрадсон и плътността на хидрокрекираните вакуумни остатъци са в силен отрицателен консонанс със съдържанието на водород и атомното съотношение H/C във вторичните вакуумни нефтени остатъци по същия начин, както при първичните вакуумни нефтени остатъци. Също така беше потвърдено, че съдържанието на наситените компоненти във вакуумния остатък се намират в положителен консонанс с плътността на вакуумния остатък, който позволява използването на логистична функция за моделиране на зависимостта на съдържанието на наситени компоненти от плътността на вакуумния нефтен остатък. За разлика от първичните вакуумни остатъци, вискозитетът, на които е в положителен консонанс със съдържанието на асфалтени, вискозитетът на вторичните вакуумни остатъци е в дисонанс с тяхното съдържание. Докато температурата на омекване на първичните вакуумни нефтени остатъци се намира в положителен консонанс с техния вискозитет, температурата на омекване на вторичните вакуумни нефтени остатъци се намира в дисонанс с вискозитета им, което предполага различни реологични свойства на първичните и вторичните вакуумни нефтени остатъци.

Стратиев и колектив [27] използват интеркритериалния анализ, за да оценят критериите на суровината, които са отговорни за повишаването на конверсията от 55% до 93% в промишлената инсталация за хидрокрекинг на гудрон в Лукойл Нефтохим Бургас. В резултат на използването на интеркритериалния анализ освен известните връзки на плътността на първичните вакуумни нефтени със съдържанието на ароматни структури и съответно със съдържанието на наситени компоненти, беше открита статистически значим положителен слаб консонанс между съдържанието на наситени вещества в първичните вакуумни нефтени остатъци и индекса на колоидна нестабилност. Чрез подробно разглеждане на данните беше установено, че индекса на колоидна нестабилност се намира в силен консонанс със съдържанието на наситени вещества в първичните вакуумни нефтени остатъци, които имат съдържание на асфалтени по-ниско от 14 мас.%, докато първичните вакуумни нефтени остатъци, които имат съдържание на асфалтени по-високо от 14%, индексът на колоидна нестабилност има слаб консонанс със съдържанието на асфалтени. Това показва, че индексът на колоидна нестабилност, важен параметър, определящ съвместимостта на различните типове нефт в зависимост от съдържанието на асфалтени зависи от два параметъра: съдържание на наситени компоненти за тези типове нефт, чието съдържание на асфалтени е под 14 мас.% и съдържание на асфалтени за типовете нефт, имащи съдържание на асфалтени над 14 мас.%. Интересен момент тук е, че максималният индекс на колоидна нестабилност за първичните вакуумни нефтени остатъци, които имат съдържание на асфалтени по-ниско от 14 мас.%, е по-висок от 2,0, докато максималният индекс на колоидна нестабилност за първичните вакуумни нефтени остатъци, които имат съдържание на асфалтени по-високо от 14 мас.%, е по-нисък от 0,9. Това предполага, че първичните вакуумни нефтени остатъци с по-високо съдържание на наситени компоненти ще демонстрират по-ниско ниво на конверсия в промишления хидрокрекинг на гудрон, следствие от наличието на отрицателен консонанс на нивото на конверсия с индекса на колоидна нестабилност на вакуумните остатъци [28].

Стратиев и колектив [29] използват интеркритериалния анализ за да оценят критериите, които водят до повишаване на рентабилността в инсталация „Каталитичен крекинг“. За

целта е използвана суровина, състояща се от газьоли от инсталация „Хидрокрекинг на гудрон Н-Оил” (тежък атмосферен газбол (HAGO), лек вакуумен газбол (LVGO), тежък вакуумен газбол (HVGO)) (вторични вакуумни газьоли), и две техни смеси с хидроочистени вакуумни газьоли, получени от първична дестилация на нефта (първични вакуумни газьоли). Петте изследвани първични и вторични вакуумни газьоли са подложени на каталитичен крекинг върху четири промишлени катализатора, два катализатора с голям размер на порите и с по-ниска порьозност, и два катализатора с малък размер на порите с по-висока порьозност. Резултатите от интеркриктериалния анализ на получените експериментални данни показват наличие на силен отрицателен консонанс на добива на шлам от каталитичен крекинг и печалбата от процеса нефтопреработване. Това означава, че тези суровини и катализатори, чието използване в процеса каталитичен крекинг води до по-ниски добиви на шлам ще подобряват икономиката на процеса нефтопреработване.

Стратиев и колектив [30] използват интеркриктериалния анализ, за да оценят връзките между свойствата на газьоли, суровина за процеса каталитичен крекинг, и тяхната конверсия, добивите и качеството на продуктите. За целта са анализирани десет газьола и един деасфалтиран хидрокрекиран вакуумен остатък, получен от хидрокрекинг на вакуумен остатък, които са крекирани в лабораторна инсталация за усъвършенствана оценка на катализатора върху промишлен катализатор за каталитичен крекинг. Резултатите от интеркриктериалния анализ показват, че конверсията на газьоли при каталитичния крекинг се намира в силен положителен консонанс с Kw-характеризирания фактор на газьоли. С помощта на ICrA е установено, че добивите на продукти зависят от броя на въглеродните атоми във вторичните газьоли, от индекса на ароматния пръстен, съдържанието на парафинов и ароматен въглерод и от общото съдържание на ароматни компоненти.

Стратиев и колектив [31] използват интеркриктериалния анализ за оценка на 135 параметъра, включващи условията на работа на инсталация за хидрокрекинг на гудрон, свойствата на суровината и продуктите от процеса хидрокрекинг на гудрон. Резултатите от ICrA разкриват, че Kw-характеризираният фактор на суровината за хидрокрекинг е в силен отрицателен консонанс с плътността на получения

в процеса хидрокрекиран вакуумен остатък, с неговия въглерод (кокс) по Конрадсон, с неговия вискозитет и температура на омекване. Количеството на добавения шлам от каталитичен крекинг и това на добавения рецикл от частично блендирано котелно гориво към суровината за хидрокрекинг е в отрицателен консонанс с Kw-характеризирания фактор на смесената суровина за хидрокрекинг на гудрон. Реакционната температура в реакторите на инсталация хидрокрекинг е в положителен консонанс с плътността и отрицателен консонанс с Kw-характеризирания фактор на получения хидрокрекиран вакуумен нефтен остатък. Количеството преработвана суровина в промишлената инсталация за хидрокрекинг на гудрон е в положителен консонанс с Kw-характеризирания фактор на произвеждания вакуумен газбол и с цетановия индекс на произвежданото дизелово гориво. ICrA резултатите показват също, че свойствата на произвеждания нискооктанов бензин от инсталация хидрокрекинг на гудрон е в дисонанс с всички изследвани фактори, контролиращи свойствата на течните продукти в инсталация за хидрокрекинг на гудрон: хидрокрекиран вакуумен остатък, хидрокрекирани газьоли и хидрокрекирано дизелово гориво.

Стратиев и колектив [32] използват интеркриктериалния анализ, за да се определят статистически значимите връзки между физикохимичните свойства, емпиричните структурни модели и информацията за състава на вакуумните газьоли, като са използвани проби от вакуумни газьоли със съдържание на наситени вещества между 0,8 и 93,1 тегловни %. Интеркриктериалният анализ разкри следните статистически значими връзки между физикохимичните свойства на вакуумните газьоли, изразени чрез μ -стойността на ICrA. Резултатите показват, че плътността е в силен отрицателен консонанс със съдържанието на водород ($\mu = 0,02$), атомното съотношение H/C ($\mu = 0,03$) и в силен положителен консонанс с индекса на рефракция ($\mu = 0,98$). Плътността е в среден отрицателен консонанс със съдържанието на наситени вещества ($\mu = 0,07$) и в среден положителен консонанс със съдържанието на ароматни въглеводороди ($\mu = 0,91$), и в слаб положителен консонанс с двукратните ароматни въглеводороди ($\mu = 0,76$). Тези данни потвърждават, че плътността е свойство, което добре описва ароматността и водородния дефицит, както вече беше съобщено в [33,34].

Kw- характеризирацият фактор е в силен отрицателен консонанс със съдържанието на ароматни въглероди ($\mu = 0,05$) и в силен положителен консонанс с атомното съотношение Н/С ($\mu = 0,96$). Съдържанието на водород е в силен отрицателен консонанс със съдържанието на ароматни въглероди ($\mu = 0,02$) и с индекса на пречупване на светлината (индекс на рефракция) ($\mu = 0,02$). Съдържанието на водород е в силен положителен консонанс с анилинната точка и в среден положителен консонанс със съдържанието на наситени вещества. Индексът на рефракция е в силен отрицателен консонанс със съдържанието на ароматен въглерод. Тези данни показват, че плътността, индекса на рефракция и съдържанието на водород имат силно изразени релации със съдържанието на ароматен въглерод и помежду си.

Шишкова и колектив [35] използват интеркритериалния анализ за да се разкрият връзките между различните индекси на колоидна стабилност и физикохимичните свойства на 30 индивидуални нефта. Използвани са 30 нефта, принадлежащи към леките, средните, тежките и свръх тежките типове, с ниско съдържание на сяра и с високо съдържание на сяра, и са определени индексите им на колоидна стабилност. Девет индекса на колоидна стабилност са използвани за оценка на съвместимостта на смеси от тридесетте сурови петрола. Интеркритериалният анализ разкри, че отношението между числото на разтворимост на сместа и числото на неразтворимост най-добре описва ефективността на обезсоляване и следователно може да се счита за индекс на съвместимост, който най-добре моделира съвместимостта на суровите петролни смеси. Плътността на суровия нефт и тестът за разреждане с n-хептан изглеждат достатъчни за моделиране и прогнозиране на съвместимостта на суровите смеси.

Стратиев и колектив [36] използват интеркритериалния анализ за определяне на характерните параметри на вторичните вакуумни газьоли, които оказват влияние върху вискозитета. Представени са данни за характеристиките и вискозитета на 34 вторични вакуумни газьола (газьоли от хидрокрекинг на гудрон, газьоли от висбрекинг и шлам от каталитичен крекинг) със съдържание на ароматни вещества до 100 %. От данните от използването на интеркритериалния анализ се вижда, че параметърът, който оказва най-голямо влия-

ние върху вискозитета е 95% точка от дестилационната крива на вакуумните газьоли от вторичен произход.

Стратиев и колектив [37] използват интеркритериалния анализ за да установят причината за двойно по-голямото количество добавян цетаноподобрител (2-етилхексил нитрат) към дизеловото гориво в процеса на неговото производство в рафинерията на “Лукойл Нефтохим Бургас”. Проведеният ICrA на данните за производство на дизелово гориво в изследваната рафинерия показва, че разходът на цетанов подобробител е в отрицателен консонанс с цетановия индекс на готовото автомобилно дизелово гориво и в положителен консонанс с твърдостта на работния режим на инсталация Хидрокрекинг на гудрон. Авторите, благодарение на ICrA оценките стигат до извода, че основната причина за повишения разход на скъпо струващ цетаноподобрител е високата твърдост на режима в инсталация “Хидрокрекинг на гудрон H-Oil”.

Стратиев и колектив [38] използват интеркритериалния анализ, за да се оценят статистически значимите връзки на работните условия с конверсията и добивите на продукти в инсталация “Хидрокрекинг на гудрон H-Oil” в рафинерията на “Лукойл Нефтохим Бургас”, при намален капацитет, по-нисък от 50% от проектния, в резултат от пандемията Covid 19. Оценена е работата на инсталация “Хидрокрекинг на гудрон H-Oil” при различни работни условия и различни суровини, както и преработването на рецикл от частично блендирано котелно гориво и достигане на конверсия на вакуумните остатъци от 93%. Оценката на интеркритериалния анализ разкри, че добивите на газ, ниско октанов бензин и дизелово гориво са в силен положителен консонанс с конверсията, добивът на хидрокрекиран вакуумен нефтен остатък е в силен отрицателен консонанс с конверсията, докато добивът на вакуумен газьол е в дисонанс с конверсията за изследваните условия на работа в инсталацията “Хидрокрекинг на гудрон H-Oil”.

Добивът на вакуумен газьол като нестабилен първичен продукт нараства с повишаване на конверсията до 65% и над тази стойност намалява с по-нататъшно повишаване на конверсията [39]. Това може да обясни дисонанса между добива на вакуумни газьоли и конверсията на вакуумния остатък в инсталация “Хидрокрекинг на гудрон H-Oil”. Данните показват също, че количеството преработена су-

ровина, реакционната температура и съдържанието на рецикл от частично блендирано котелно гориво в смесената суровина за хидрокрекинг са в положителен консонанс с нетната конверсия ($\mu \geq 0,75$).

Стратиев и колектив [40] за първи път използват интеркритериалния анализ, за да се оценят връзките между условията на работа на промишлената инсталация каталитичен крекинг в „Лукойл Нефтохим Бургас“ и нивото на конверсия в случаите на преработването на 100 % хидротретиран първичен вакуумен газьол и неговите смеси с вторични вакуумни газьоли от промишлена инсталация хидрокрекинг на гудрон. Оценката от интеркритериалния анализ показва, че в промишления каталитичен крекинг в рафинерията на „Лукойл Нефтохим Бургас“ при преработването на 100 % хидротретиран първичен вакуумен газьол от Уралски нефт разходът на суровина се намира в отрицателен консонанс с отношението катализатор/суровина, с времето на престой на суровината в реакционната зона и в положителен консонанс с часовата тегловна скорост (WHSV). Следователно в промишлената инсталация за каталитичен крекинг в „Лукойл Нефтохим Бургас“ влиянието на отношението катализатор/суровина, времето на престой и времето на реакцията върху конверсията ще бъде изразено само чрез една променлива – разхода на суровина. Следващата променлива, температурата на реакцията, интеркритериалния анализ показва, че е в силен положителен консонанс с конверсията. Интеркритериалният анализ разкри, че конверсията на промишлена инсталация за каталитичен крекинг е в отрицателен консонанс със съдържанието на вторични вакуумни газьоли от H-Oil, и със съдържанието на шлам от каталитичен крекинг в смесената суровина за инсталацията „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“. Следователно повишаване на съдържанието на вторични вакуумни газьоли от H-Oil, както и увеличаване на дела на шлам от каталитичен крекинг в суровината за инсталацията „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ ще водят до понижаване на конверсията в инсталация „Каталитичен крекинг“ и до намаляване на добивите на ценни продукти.

Стратиев и колектив [41] използват интеркритериалния анализ, за да оценят статистически значимите връзки между вакуумните остатъци получени от първична преработка на нефта и тези получени от хидрокрекинг на гудрон (вторична преработка на нефта), при

производството на битум за пътни настилки. При този вид производство се изисква добро разбиране на начина, по който могат да се моделират и контролират вискозитетът и точката на омекване. За целта са изследвани 30 вакуумни остатъка получени от първична преработка на нефта и 33 хидрокрекирани вакуумни остатъци получени в диапазона на конверсия 55-93 % и данните от характеризирането бяха използвани за целите на моделирането. Оценката от интеркритериалния анализ разкри, че вискозитетът на първичните вакуумни остатъци е в положителен консонанс с плътността на суровия нефт, съдържанието на сяра в нефта, съдържанието на вакуумния остатък в суровия нефт и свойствата на вакуумния остатък – плътност и съдържание на въглерод (кокс) по Конрадсон, съдържание на асфалтени, средната температура на кипене, молекулната маса и индекса на ароматния пръстен (ARI). Сред тях най-силен е консонанса със съдържанието на асфалтени и ARI. Същите свойства на първичните вакуумни остатъци имат положителен консонанс с температурата на омекване, а съдържанието на асфалтени има най-силна връзка, изразена като силен положителен консонанс с температурата на омекване на първичните вакуумни остатъци. При вакуумните остатъци от хидрокрекинг данните показват, че конверсията на гудрона е в положителен консонанс със свойствата на вторичния вакуумен остатък – плътност и съдържание на кокс по Конрадсон, температура на омекване, средна температура на кипене, молекулно тегло и индекс на ароматния пръстен, докато съдържанието на наситени компоненти в хидрокрекирания вакуумен остатък е в отрицателен консонанс с конверсията на гудрона. Най-силни са консонансите с плътността и съдържанието на наситени компоненти. За разлика от първичните вакуумни остатъци, вискозитетът на вторичните вакуумни остатъци е в отрицателен консонанс с молекулната маса. Причината за тази разлика между вакуумните остатъци получени от първична преработка на нефт и тези получени от вторична преработка на нефт по отношение на вискозитета може да се обясни с факта, че при увеличаване на конверсията на инсталация хидрокрекинг на вакуумни остатъци молекулната маса на вакуумния остатък намалява и едновременно с това се увеличават неговата ароматност, изразена чрез плътността и съдържанието на кокс по Конрадсон, което от своя страна води до увеличаване на вискозитета на

вакуумния остатък получен от хидрокрекинг. Същите свойства на вторичните вакуумни остатъци са в консонанс с температурата на омекване. Температурата на омекване на вторичните вакуумни остатъци е в положителен консонанс с кокса по Конрадсон и в отрицателен консонанс със съдържанието на наситени компоненти. Интеркритериалния анализ показва, че първичните вакуумните остатъци и вторичните вакуумни остатъци са напълно различни и следователно техният вискозитет и температура на омекване трябва да се моделират отделно.

Стратиев и колектив [42] използват интеркритериалния анализ, за оценка на данните от преработката на вакуумни остатъци в промишлена инсталация хидрокрекинг за вакуумни остатъци в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ с цел да се разкрият причините за повишеното замърсяване, регистрирано по време на третия цикъл на хидрокрекинга. С помощта на ICrA са открити факторите, допринасящи в най-голяма степен за ускореното замърсяване на оборудването. Скоростта на замърсяване на оборудването се установи, че се намира в отрицателен консонанс със съотношението между активността на твърдия катализатор в първия реактор спрямо активността на твърдия катализатор във втория реактор, с разхода на нано диспергиран течен катализатор HCAT, със съдържанието на ароматни компоненти в суровината и в положителен консонанс с разхода на преработвана суровина. Тези открития послужиха за разработване на програма за увеличаване на активността на твърдия катализатор в първия реактор, увеличаване разхода на течен нано диспергиран катализатор HCAT, които доведоха до понижаване на скоростта на замърсяване, което от своя страна позволи повишаване на реакционната температура и реализиране на положителен икономически ефект от 11 милиона долара (USD).

Шишкова и колектив [43] използват интеркритериалния анализ, за да се изследва наличието на статистически значими връзки между фракциите на SARA, измерени чрез петте метода, използвани за анализ на въглеродородния състав на нефтените групи (ASTM D 2007, ASTM D 4124, течна хроматография, високо ефективна течна хроматография и тънкослойна хроматография). Резултатите от използването на интеркритериалния анализ показват, че при всички методи за анализ на SARA на суровия нефт, с изключение на тънкослойната хроматография, плътността на

нефта е в отрицателен консонанс със съдържанието на наситени компоненти и положителен консонанс със съдържанието на ароматни структури. Методите ASTM D 2007, ASTM D 4124 и високоефективната течна хроматография показват умерен консонанс със съдържанието на наситени компоненти (отрицателен консонанс) и съдържанието на ароматни структури (положителен консонанс) с плътността на суровия нефт, а методът на течната хроматография показва силен консонанс между тези параметри на суровия нефт. От това може да се заключи, че специфичната плътност на суровия нефт и нефтените деривати е основен показател, характеризиращ химическата природа на нефта.

За съжаление съдържанието на наситени въглеводороди в бензиновата фракция (IBP-180 C) от 244 изследвани нефта са в дисонанс с плътността и температурата на кипене на тази фракция, за разлика от другите фракции на суровия нефт. Изследвайки връзката между свойствата на бензиновите фракции, получени от 244 различни сурови нефта, беше установено, че съдържанието на ароматни въглеводороди или 100-ароматни въглеводороди = наситени въглеводороди се намира в дисонанс с всички изследвани свойства.

Данните от използването на интеркритериалния анализ показват, че само изследователското октаново число (RON) на бензиновите фракции от 244 изследвани нефта е в положителен консонанс с плътността на бензиновите фракции. Следователно, за да се реконструира SARA състава на суровия нефт от данните за плътността и температурата на кипене на нефтените фракции, е необходима също така информация за съдържанието на наситени вещества във фракцията на бензина, която може да се получи чрез GC PIANO анализ. Чрез прилагането на такъв метод за реконструиране и чрез GC PIANO анализ на бензиновата фракция могат да се избегнат грешките в SARA състава на суровия нефт в случаите, когато масовият баланс на SARA е незадоволителен.

Стратиев и колектив [44] разработват нови корелации за предсказване на вискозитета на петрола от молекулната маса и плътността. В хода на проучването те използват интеркритериалния анализ, за да установят че наклонът на уравнението на Walther, определящ зависимостта на вискозитета на нефта от температурата, е в положителен консонанс с молекулната маса на суровия нефт. Данните от използването

зването на интеркритериалния анализ показват също, че вискозитетът е в среден положителен консонанс с плътността ($\mu = 0,92$; $\nu = 0,08$) и с MW ($\mu = 0,89$; $\nu = 0,10$), както и в слаб положителен консонанс със съдържанието на смоли и асфалтени ($\mu = 0,75$; $\nu = 0,25$). Съдържанието на наситени компоненти в суровия нефт е в слаб отрицателен консонанс с вискозитета ($\mu = 0,20$; $\nu = 0,80$).

Бурева и колектив [45] използват ново модифицираният метод на интеркритериалния анализ с тегловни коефициенти на обектите за оценка на ефективността на катализатора и суровината при процеса каталитичен крекинг. За целта на проведени МАТ тестове на каталитичен крекинг с вакуумен газьол активиран с 2% шлам от каталитичен крекинг и неактивиран вакуумен газьол върху два различни катализатора, свеж катализатор Futura 70 и равновесен промишлен катализатор. Действието на каталитичния крекинг за двата катализатора с двете активирани и неактивирани суровини (общо четири случая) беше сравнена при постоянна конверсия от 65 тегловни % и при постоянен добив на кокс от 1,9 тегловни %. Резултатите от оценката на интеркритериалния анализ показват, че сравнението на двете суровини с двата катализатора, извършено на базата на интерполираните добиви при постоянна конверсия от 65 % (случай 1) и при постоянен кокс от 1,9 % (случай 2), показва, че и в двата случая съществува дисонанс между двете суровини (активиран вакуумен газьол с 2 % шлам от каталитичен крекинг и неактивиран вакуумен газьол), крекирани върху катализатора Futura 70 и равновесния промишлен катализатор. Дисонансът при катализатора Futura 70 е силен, докато този при равновесния промишлен катализатор е слаб. Това предполага, че разликата в структурата на добивите, характеризираща се с тегловните коефициенти между активираната и неактивираната суровина е съществена. Следователно, въз основа на оценката на ICGA с тегловните коефициенти на обектите може да се направи заключението, че активирането на суровина за каталитичен крекинг с 2 % шлам може да доведе до статистически значими промени в добивите и качеството на продуктите от процеса каталитичен крекинг.

Мавров и колектив [46] прилагат интеркритериалния анализ за оценка на ефективността на два катализатора и две суровини в процеса каталитичен крекинг и оценят връзките между

различните добиви, октановото число на бензина и въглеводородния състав на бензина при постоянна конверсия от 65 % и при постоянен кокс от 1,9 тегловни % за два различни катализатора, които са крекирали първичен вакуумен газьол получен от суров нефт Urals, и смес от него с шлам от каталитичен крекинг в лабораторна МАТ инсталация, работеща съгласно изискванията на стандартите ASTM D 3907 и ASTM D 5154. Резултатите от използването на интеркритериалния анализ показаха, че в случая на оценяване на добивите и свойствата на продукта интерполирани при постоянна конверсия от 65 %, има повече двойки критерии (добиви и свойства на продукта) в дисонанс, отколкото в случая, когато оценката се извършва за добивите и свойствата на продукта, интерполирани при постоянен добив на кокс от 1,9 %. Във втория случай (постоянен добив на кокс) се наблюдават повече двойки в положителен и отрицателен консонанс.

Шишкова и колектив [47] използват интеркритериалния анализ, за да оценят съвместимостта на 48 проби от суров петрол. Изследвана е тяхната колоидна стабилност чрез измерване на разтварящата способност на нефта по отношение на асфелтените и критичната сила на разтворителя, използвайки теста за разреждане с n-хептан, извършен с помощта на центрофуга. Разтварящата способност на нефтовете варира между 12,5 и 74,7, докато критичната сила на разтворимост се колебае между 3,3 и 37,3. Извършени са анализ на истинската температура на кипене (TBP), вискотемпературна симулантна дестилация, SARA анализ, вискозитет, плътност и разпределение на сърата на тесни нефтени фракции, както и характеризирание на вакуумния остатък (SARA, плътност, кокс по Конрадсон, плътност на асфелтените) на изследваните нефтове. Всички експериментално определени данни в това изследване бяха оценени чрез интеркритериален анализ. Интеркритериалният анализ разкри, че първоначалния относителен индекс на съвместимост е в дисонанс с отношението между смесителното число на разтворимост и индекса на неразтворимост и с модифицирания относителен индекс на съвместимост, докато модифицираният относителен индекс на съвместимост и отношението между смесителното число на разтворимост и числото на неразтворимост имат силен положителен консонанс. Съдържанието на n-хептан в началото на точката на утаяване на асфалте-

ните е в силен положителен консонанс и с модифицирания относителен индекс на съвместимост и с отношението между смесителното число на разтворимост и индекса на неразтворимост, докато първоначалния относителен индекс на съвместимост показва дисонанс. Данните от интеркритериалния анализ разкриха още, че параметрите за съвместимост на нефта, силата на разтворителя, критичната сила на разтворителя и модифицирания относителен индекс на съвместимост са в дисонанс с добива на която и да е фракция от истинската температура на кипене (ТВР). Тук заслужава да се отбележи, че отрицателния консонанс на съдържанието на фракцията на вакуумния остатък (>540 C) с по-леките фракции (лек бензин (IBP - 110 C); тежък бензин ($110-180$ C); керосин ($180-240$ C) и дизелово гориво ($240-360$ C) на изследваните сурови нефтове наподобяват тези, получени при хидрокрекинга на вакуумния остатък. Същото сходство се наблюдава и между отношенията на K_w -характеризирания фактор на различните фракции на суровия нефт и този на нефтените фракции, получени при хидрокрекинга на вакуумния остатък. Когато данните от хидрокрекинга на 13 вакуумни остатъка, получени от 13 сурови нефта се оценяват чрез интеркритериален анализ, консонансите на неконвертирания вакуумен остатък с по-леките нефтени фракции, макар и статистически значими, са по-слаби от тези, наблюдавани от данните за хидрокрекинга на единичен вакуумен остатък, и са много близки до тези, наблюдавани при нефтените фракции. Тези резултати от прилагането на интеркритериалния анализ са в подкрепа на биогенната теория за произхода на нефта, според която нефтът се формира в резултат на термичен крекинг на вкаменените останки от органичен материал (кероген) като планктони, зоопланктони, водорасли и висши растения, получени при процеса диагенеза.

Стратиев и колектив [48] извършват цялостно изследване на изключително сложна петролна рафинерия (индекс на сложност на Нелсън 10,7) по време на преработването на 11 сурови нефта и вносен атмосферен остатък, заместващ проектния суров нефт Urals. В това изследване е използван интеркритериалния анализ за намиране на количествени връзки между качеството на суровите нефтени смеси и ефективността на рафинерията. Данните от охарактеризирането на изследваните 11 нефта и техните смеси показват, че бразилския нефт Tartaruga смесен с нефтовете Urals и Sib.

Light образуват стабилни водни емулсии, които са трудно разделими и водят до пенообразуване в процеса на атмосферна дестилация на нефтените смеси. Интеркритериалният анализ показва, че съдържанието на бразилския нефт Tartaruga в сместа е в много силен положителен консонанс със стабилността на образуваната в хода на атмосферната дестилация пяна ($\mu = 0.00$; $\nu = 1.00$). Свойствата на нефтената смес съдържание на сяра ($\mu = 1.00$; $\nu = 0.00$), вискозитет ($\mu = 0.10$; $\nu = 0.90$), и съдържание на вода ($\mu = 0.10$; $\nu = 0.90$) показваха, че също са свързани с интензивността на пенообразуването. Тези свойства, обаче са свързани със съдържанието на бразилския нефт Tartaruga в изследваните смеси (съдържание на сяра: $\mu = 0.00$; $\nu = 1.00$; вискозитет: $\mu = 0.90$; $\nu = 0.10$; и съдържание на вода: $\mu = 0.90$; $\nu = 0.10$), и следователно е трудно да се заключи, че някое от тези свойства има влияние върху образуването на пяна. Едно нещо е ясно от резултатите на ICtA, че съдържанието на бразилския нефт Tartaruga в нефтената смес е основният фактор, който контролира образуването на пяна при атмосферната дестилация. Киселинността на даден нефт или нефтена система обикновено се неутрализира с добавяне на натриева основа към обезсоления нефт в инсталация „Атмосферна и вакуумна дестилация на нефта“. При преработването на 11-те изследвани нефта в рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ беше регистрирано четирикратно увеличаване на разхода на натриева основа, за да се постигнат ограниченията за pH не по-ниско от 5,5 на технологичния кондензат. Интеркритериалният анализ показва, че съдържанието на бразилските нефтове Sepia и Tartaruga в преработваната нефтена смес са в положителен консонанс ($\mu = 0.87$; $\nu = 0.08$ – Sepia; $\mu = 0.75$; $\nu = 0.21$ – Tartaruga) с разхода на натриева основа. Тези данни за оценките от ICtA помогнаха за вземането на решение за изключване на тези нефтове от по-нататъшно преработване в рафинерията за да се запази интегритетът на технологичното оборудване и да се избегне опасността от много висока скорост на корозия.

Шишкова и колектив [49] използват интеркритериалния анализ, за да се моделира съдържанието на SARA фракции от тяхната плътност, пламна температура, съдържание на сяра и дестилационни характеристики от симулантна дестилация. Данните получени от използването на интеркритериалния анализ показват, че плътността е основно свойство на

нефта и е свързана със съдържанието на ароматни структури [49]. Колкото по-висока е плътността, толкова по-високо е съдържанието на ароматни структури и съответно по-ниско съдържанието на наситени вещества. Това се илюстрира от отрицателния консонанс между плътността и съдържанието на наситени съединения ($\mu = 0,17$; $\nu = 0,80$) и положителния консонанс със съдържанието на смоли и асфалтени ($\mu = 0,84$; $\nu = 0,13$; и $\mu = 0,75$; $\nu = 0,17$). Нефтените компоненти, които съдържат ароматни структури, са ароматните компоненти, смолите и асфалтените [34]. Сред тях само ароматната фракция показва дисонанс с плътността ($\mu = 0,68$; $\nu = 0,28$). Пламната температура е в дисонанс с всички изследвани свойства за този набор от данни. Съдържанието на сяра показва слаб отрицателен консонанс с наситените вещества ($\mu = 0,23$; $\nu = 0,73$) и слабо отрицателен консонанс с добива на фракции кипящи до 400 и 500 °C ($\mu = 0,25$; $\nu = 0,72$). Съдържанието на наситени компоненти е в отрицателен консонанс с фракциите, съдържащи компоненти с ароматна структура: ароматни вещества ($\mu = 0,13$; $\nu = 0,83$); смоли ($\mu = 0,11$; $\nu = 0,84$); и асфалтени ($\mu = 0,16$; $\nu = 0,76$).

Съдържанието на ароматни вещества, с изключение на съдържанието на наситени компоненти няма статистически значима връзка с нито едно друго изследвано свойство. Добивът на фракции, кипящи при 300, 400 и 500 °C, показват отрицателен консонанс със съдържанието на смоли и асфалтени. Тези констатации изглеждат разумни, тъй като е известно, че смолните и асфаленовите фракции са концентрирани главно в по-високо кипещата част на петрола. От данните предоставени от интеркритериалния анализ се вижда, че между добивите на фракции при 300, 400 и 500 °C има сравнително силен положителен консонанс, което предполага, че за целите на моделирането на регресионния анализ трябва да се използва само една от тях. Данните от интеркритериалния анализ ни разкриват също и следните зависимости:

- Съдържанието на сяра, наситени съединения, смоли и асфалтени показва известно засилване на връзките с добивите на кипящи фракции с увеличаване на температурата на кипене от 180-200°C до 300-500°C. Например връзката на съдържанието на смоли с температурата на кипене на фракциите, изразена чрез μ , намалява от 0,25 (температура на кипене 180°C) до 0,20 (температура на кипене 300°C),

докато ν се увеличава от 0,68 до 0,75. Въпреки това тези връзки като цяло са слаби и увеличаването на μ и ν не може да се счита за съществено.

- Колебание на плътността и съдържанието на наситени, ароматни и смолисти вещества при увеличаване на температурата на кипене на нефтените фракции, например връзката на съдържанието на смоли с температурата на кипене на фракцията, изразена чрез μ , се колебае при около 0,25 и 0,26 при по-ниски температури на кипене и при около 0,20 и 21 при по-високи температури на кипене; противоположно поведение на съдържанието на наситени вещества спрямо плътността, съдържанието на ароматни вещества, смоли и асфалтени, например докато съдържанието на наситени вещества е в отрицателен консонанс с плътността (μ от 0,17, ν от 0,80), плътността показва положителен консонанс със съдържанието на смоли и асфалтени (μ от 0,81, ν от 0,13; и съответно μ от 0,75, ν от 0,17,).

- Липса на ясно изразена близост в стойностите на плътността, съдържанието на ароматни вещества, смоли и асфалтени една спрямо друга.

Стратиев и колектив [50] използват интеркритериалния анализ, за да установят причината за колебанията на конверсията от 10 wt.% в промишлена инсталация хидрокрекинг в Лукойл Нефтохим Бургас, при замяна на проектния суров петрол Urals смесен с до 30% суров петрол от Близкия изток (Arab Medium, Basra Medium, Arab Light, Basra Light, Arab Heavy, Basra Heavy, Kuwait Export Blend и др.) към преработка на 100% неруски суров петрол. Изчислената конверсия на вакуумния остатък на базата на данни за количеството преработена суровина, температурата в реакторите и модела на реактора с идеално изместване с енергия на активация от 215 kJ/mol и порядък на реакцията 1,59, показва, че е по-висока с около 4-6 мас % при прехода към преработване на 100% неруски нефтове. За да се разбере основната причина за регистрираната по-ниска конверсия при преработването на 100% неруски типове нефт, отчитайки, че всеки 1% конверсия води до реализиране на икономически ефект от порядъка на 0,5 милиона долара/месец беше извършен интеркритериален анализ на данните от промишлената инсталация за хидрокрекинг. Данните от интеркритериалния анализ развиха, че причината за по-ниската конверсия е качеството на смесената

захранващата суровина в инсталация хидрокрекинг. Реакционната способност на суровината, определена на базата на пилотни изследвания, се установи, че е в силен положителен консонанс с конверсията на промишлената инсталация и, че тя се явява основната причина за регистрираната с 4-6 мас % по-ниска конверсия на гудрона.

Стратиев и колектив [51] използват интеркритериалния анализ за разбиране на ролята на качеството на суровината и характеристиките на катализатора, за да се оптимизира работата на двата най-печеливши процеса, каталитичен крекинг и хидрокрекинг, на конверсия на тежкия нефт. За целта са използвани 19 различни тежки нефта, оценка на седем вида катализатор за каталитичен крекинг и замяна на каскадна с паралелна система за добавяне на свеж катализатор в секция за хидрокрекинг на вакуумни остатъци. След използването на интеркритериалния анализ беше установено, че конверсията на вакуумния остатък в секция хидрокрекинг зависи от реактивността на суровината, която, изчислена въз основа на изпитванията в пилотната инсталация варира с 16,4 %; от съдържанието на вакуумния остатък (VR) в смесената суровина в секция хидрокрекинг на вакуумни остатъци (всяко колебание от 10 % в съдържанието на вакуумни остатъци води до промяна в конверсията на вакуумните остатъци с 1,6 %); температурата на реакцията (отклонение от 1 °C в температурата на реакцията е свързано с 0,8 % промяна в конверсията на VR); и обемната скорост ($0,01 \text{ h}^{-1}$ промяна на обемната скорост води до 0,85 % промяна в конверсията). Конверсията на вакуумния газбол в инсталацията каталитичен крекинг е в зависимост от способността за крекиране на суровината, която, изчислена въз основа на изпитания в пилотна инсталация варира с 8,2 %, и от Δ кокс на катализатора (всяко увеличение на Δ кокс с 0,03 % намалява конверсията на секция каталитичен крекинг с 1 %), за който е установено, че зависи от плътността на суровината за каталитичен крекинг и микроактивността на равновесния катализатор на каталитичния крекинг. Благодарение на получените резултати от интеркритериалния анализ, беше избрана възможно най-добрата синергия между катализатор и суровина за достигане на възможно най-висока степен на конверсия, съответно и рентабилност, на двата най-печеливши процеса: Каталитичен крекинг и Хидрокрекинг на

гудрон. Тук трябва да се отбележи, че самостоятелното прилагане на ICrA за оценка на данните за промишлените инсталация за хидрокрекинг на гудрон с цел откриване на статистически значими връзки не винаги е достатъчно за намиране на тези критерии, които статистически значимо влияят върху конверсията. Използването му в комбинация с регресионен анализ позволява да се открие комбинацията от променливи, които са свързани с целевата променлива, за които поотделно е установено, че нямат статистически значима връзка с целевата променлива. Това обуславя провеждането на бъдещи изследвания, насочени към оценка на комбинация от критерии, а не на самостоятелни критерии чрез модифициран метод на интеркритериален анализ.

Шишкова и колектив [52] обобщават всички изследвания провеждани в областта на химията и технологията на нефта за периода 2015 – 2024г. и стигат до извода, че благодарение на приложението на ICrA нефтопреработвателите са се научили как да минимизират скоростта на замърсяване на оборудването, която е най-големия бич за тези нефтопреработватели, които имат в своята техноложна верига процеса „Хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора“, предимството на използването на нано-диспергиран HCAT катализатор, как да увеличават твърдостта на технологичния режим без това, както обикновено, да бъде свързано с увеличаване на скоростта на замърсяване, като заменят каскадния режим с паралелен за добавяне на свеж катализатор при хидрокрекинга на гудрон, и много други ползи от подобрените знания, получени с помощта на ICrA.

Стратиев и колектив [53] прилагат три техники за бази данни за откриване на знания – интеркритериен и регресионен анализ, както и изкуствени невронни мрежи за оценка на действието на промишлените процеси каталитичен крекинг тип флуид и хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора при преработването на вакуумни газболи и гудрони, получени при дестилацията на 19 различни нефта. Самостоятелното приложение на ICrA за оценка на данни от промишлена инсталация за хидрокрекинг на гудрон H-Oil с цел откриване на статистически значими връзки не е достатъчно и комбинацията му с регресионен анализ позволява откриването на комбинацията от променливи, които са свързани с целевата променлива, но за които поотделно е установено, че имат статистически незначима

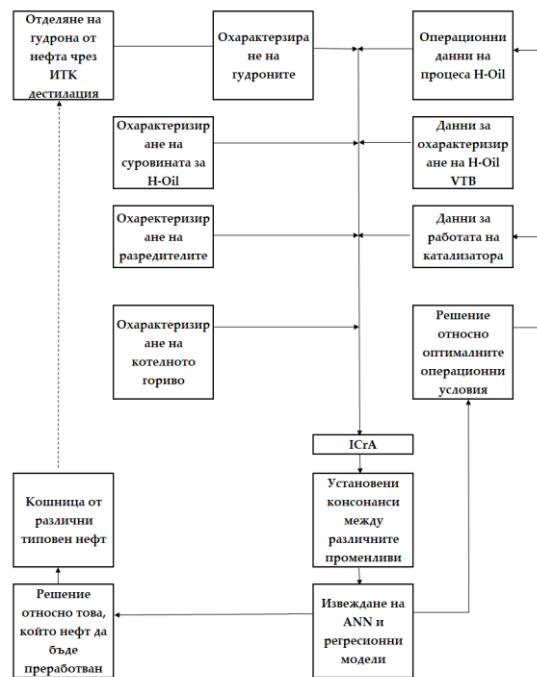
връзка с целевата променлива. Прилагането на моделирането с изкуствени невронни мрежи предоставя възможност за подобряване на точността на прогнозиране на действието на промишлената инсталация за хидрокрекинг на гудрон H-Oil в сравнение с постигнатата чрез използване на регресионен анализ.

Стратиев и колектив [57] изследва работата на рафинерия с висока технологична сложност при преработване на 17 сурови петрола, от които един е свръхлек, пет леки, девет средни и два тежки. С помощта на интеркритериалния анализ на данните от работата на блока за обезсоляване и обезводняване на нефта, заедно с данните за състава на суровия петрол и индексите за колоидна съвместимост, разкри, че повишаването на ампеража (силата на тока) в блока за обезсоляване и обезводняване на нефта е статистически значимо свързано с увеличаване на съдържанието на най-тежкия суров петрол в технологичната смес (нефта Tempa Rossa) и индексите за съвместимост *SBN* (смесително число на разтворимост на малтеновата фракция) и *IBN* (смесително число на неразтворимост на асфаленовата фракция) и разтворимостта на асфалтените в нефта Sa, докато замърсяването е свързано само със съдържанието на един от леките сурови петроли в обработваната смес, този на нефта TEN.

Шишкова, Стратиев и колектив [58] с помощта на ICrA изследват причините за внезапното повишаване на съдържанието на седименти в хидрокрекирания атмосферен остатък от инсталацията за хидрокрекинг на гудрон H-Oil. ICrA идентифицира наличието на статистически значими връзки между отделните променливи на процеса и охарактеризирането на суровините по двойки, докато регресионният анализ разкри комбинацията от променливи, имаща статистически значим ефект върху скоростта на образуване на седименти. В това проучване вакуумни остатъци, получени от 16 сурови петрола, са хидрокрекирани като смеси, които съдържат също тежък каталитичен газол и шлам от каталитичен крекинг в суровината за хидрокрекинга на гудрон H-Oil.

Сотиров, Сотирова и Стратиев и колектив [59] анализират данните за характеризирани на 120 готови карга котелно гориво, произведени за 10 години (между 2015 и 2025 г.) с помощта на ICrA. Данните за характеризирани на 140 смесени суровини от вакуумни остатъци (гудрони), преработвани в процеса хидрокрекинг на гудрон H-Oil и на хидрокрекираните вакуумни остатъци VTB бяха оценени чрез ICrA, линейни и нелинейни регресионни техники. Приложено е и моделиране с изкуствени

невронни мрежи на връзката между свойствата на суровината за H-Oil и данните за операционните условия в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон H-Oil и свойствата на хидрокрекираните вакуумни остатъци. Използваната методология на процеса на изследване с помощта на ICrA, регресионен анализ и изкуствени невронни мрежи е представен на Фигура 1.



Фигура 1. Експериментална методология, прилагаща ICrA за подбор на подходящ нефт за производство на котелно гориво с желани качества на базата на процеса хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

Сотирова, Василев, Стратиев и колектив [60] използват ICrA, за да оценят връзките между различните променливи, които следва да се използват за прогнозиране на критична температура и налягане на индивидуални въглеводороди. Освен това, те предлагат нови корелации и ANN модели за тези свойства и оценяват тяхната ефективност. Целта на това изследване е да предостави надеждни предсказващи модели, които могат точно да оценят критичните свойства в различни петролни фракции и състави, тъй като тези свойства са изключително важни в процеса на проектиране на нови и оценка на съществуващите инсталации в процеса на нефтопреработване и нефтодобив. Това изследване е един много добър пример за това как с помощта на ICrA се изследва химията на нефта, като за резултат се получава предсказващ модел с много по-добра

точност от съществуващите до момента, водещо до подобряване на процеса на симулиране на технологичните процеси при преработването на нефта и намаляване на разходите за изграждане на ново оборудване.

Стратиев [61] изследва връзките между характеристиките на осем вакуумни газьола с много различни свойства, които са подложени на каталитичен крекинг в лабораторна инсталация с неподвижен слой на катализатора и максималната конверсия, добивите и качеството продуктите от процеса каталитичен крекинг. С помощта на ICrA е установено, че реакционната способност на изследваните вакуумни газьоли при каталитичния крекинг зависи от три параметъра, характеризиращи суровината: съдържанието на ароматен въглерод, азот и основен азот.

Стратиев [62] проучва възможността на ICrA и регресионния анализ да изследва връзките между конверсията и селективността на продуктите, получени в лабораторна инсталация за микроактивност (МАТ) по време на каталитичен крекинг на суровини, чиято конверсия варира между 50 и 85 тегл.%, като параметрите на суровината се определят чрез маспектрометрия, групов въглероден състав и емпирични методи. Установява се, че комбинацията от ICrA и регресионен анализ позволява идентифицирането на параметри на суровината, които контролират конверсията и селективността на продуктите при процеса каталитичен крекинг. Използване на ICrA показва, че едни и същи връзки съществуват между характеристиките на суровината, определени чрез използване на скъпа маспектрометрия, и тези, получени чрез емпирични параметри, изчислени въз основа на евтини рутинни лабораторни анализи на суровината за каталитичен крекинг и конверсията, както и на селективността на продуктите. Най-точният регресионен модел за прогнозиране на конверсията на нефтен вакуумен газьол се получава, когато се използват емпиричните параметри съдържание на ароматен въглерод и водород.

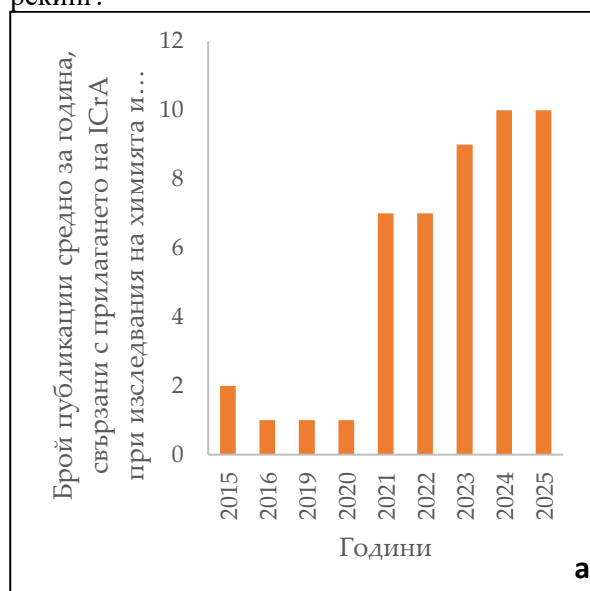
Стратиев [63] анализира данните за каталитичен крекинг на десет различни суровини от вакуумни газьоли от първичен и вторичен произход до деасфалтизати на гудрони с помощта на ICrA и регресионен анализ с цел да се проверят установените в предишното проучване [62] зависимости, базирани на каталитичен крекинг на девет вакуумни газьола, и да се изведат нови корелации за прогнозиране на селективността на продуктите от каталитичен

крекинг. Това проучване потвърждава отново, че комбинацията от ICrA и регресионен анализ позволява идентифицирането на параметри на суровината, които контролират конверсията и селективността на продуктите от процеса каталитичен крекинг на вакуумни газьоли и нефтени фракции, съдържащи остатъци. Характеристиките на суровината, за които е установено, че контролират конверсията, селективността на продуктите и крекинга на тежката част от суровината са ароматен въглерод, водород, полярни съединения, съдържание на сяра и молекулна маса.

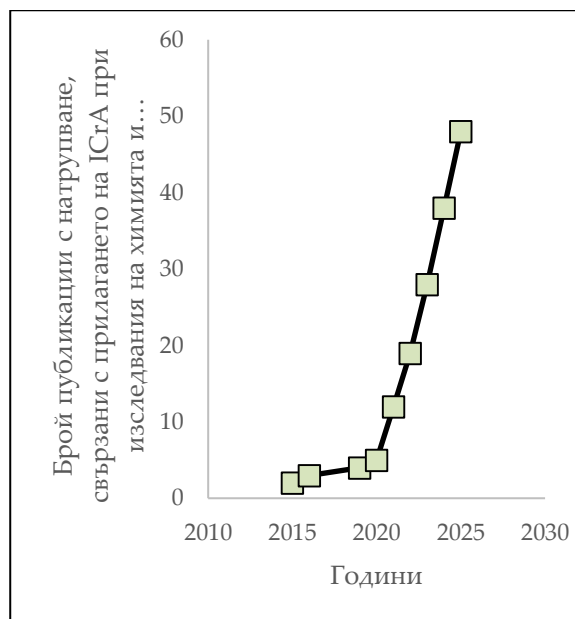
Стратиев [64] обобщава резултатите от индустриалното приложение на процеса хидрокрекинг на гудрон H-Oil за период от 10 години. С помощта на ICrA той установява, че конверсията на гудрона има положителен консонанс ($\mu = 0.87$; $\nu = 0.07$) със средно претеглената температура на катализаторния слой в реакторите и отрицателен консонанс с количеството преработвана суровина ($\mu = 0.09$; $\nu = 0.89$). Използвайки тези два операционни параметъра той извежда регресионно уравнение, което предсказва конверсията на гудрона с коефициент на детерминираност ($R^2 = 0.964$) и стандартна грешка от 2,5 %. Той също установява наличието на отрицателен консонанс между съдържанието на сяра в суровината и съдържанието на седименти в крайното стоково котелно гориво ($\mu = 0.13$; $\nu = 0.82$). Това предполага, че котелно гориво с по-висока колоидна стабилност може да се произведе от суровина, която има високо съдържание на сяра. Интересно е също да се отбележи наличието на относително силен положителен консонанс между съдържанието на седименти в хидрокрекирания атмосферен остатък и количеството преработена суровина ($\mu = 0.89$; $\nu = 0.09$). Установените зависимости позволяват да се подбере оптимален технологичен режим за различните суровини с цел производството на котелно гориво с определени свойства, както постигане на удължен цикъл на експлоатация на оборудването от процеса хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

Стратиев [65] оценява резултатите от хидрокрекинг на гудрон в лабораторна инсталация за хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора с помощта на ICrA. Извършеният ICrA разкрива, че конверсията на гудрона има отрицателни консонанси със съдържанието на азот и метали в гудроновата суровина за хидрокрекинг. Изведени са корелации, които

предсказват конверсията при постоянни работни условия в рамките на неопределеността на измерването на конверсията от 1,7 тегл. % и коефициент на корелация от 0,964. Конверсията на гудрона при постоянно съдържание на седименти в хидрокрекирания атмосферен остатък е предсказано с коефициент на корелация от 0,985. Разработените в тази работа корелации разкриват, че колкото по-високо е съдържанието на метали, азот и асфалтени и колкото по-ниско е съдържанието на сяра, толкова по-ниска е конверсията в процеса на хидрокрекинг. Беше показано също, че гудроните, които имат еднаква реакционна способност (една и съща конверсия при идентични работни условия), могат да показват значителна разлика в конверсията при едно и също съдържание на утайки в хидрокрекирания атмосферен остатък, поради различната им склонност към образуване на утайки в процеса на хидрокрекинг.



Фигура 2 резюмира броят на публикациите, посветени на приложението на ICrA за периода 2015 – 2025г.



Фигура 3. Брой на публикуваните изследвания в областта на химията и технологията на нефта, които използват ICrA средно за година (а) и с натрупване за периода 2015 – 2025г.

43 научни статии, три доклада, изнесени на международни симпозиуми и конференции [50, 53, 54], една монография [52], и една дисертация за придобиване на образователна и научна степен „Доктор” [55], са публикувани за период от 10 години. От данните на Фигура 2 се вижда, че броят на публикациите, изследващи химията и технологията на нефта с помощта на ICrA нараства от 1 – 2 за периода 2015 – 2020 до 7 – 10 за периода 2021 – 2025г., което може да се обясни със засиления интерес на специалистите в областта на химията и технологията на нефта, породен от успешното прилагане на ICrA за решаване на редица най-вече технологични казуси при преработването на различни типове нефт. Две трети от изследванията, използващи ICrA в областта на химията и технологията на нефта са посветени на технологията на нефта [20, 21, 22, 27, 29, 30, 31, 33, 35, 37, 38, 40, 42, 45, 46, 48, 50, 51, 53, 54, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64], а една трета е посветена на химията на нефта [23, 25, 26, 32, 34, 36, 41, 43, 44, 47, 49, 60]. Очевидно е, че в бъдещите изследвания, използващи ICrA в нефтохимията заслужава да се обърне внимание върху неговото използване за целите на химията на нефта.

Изводи

Способността на ICrA да открива статистически значими връзки, които могат да бъдат

както линейни, така и нелинейни дава предимство на този метод за статистически анализ на данни, генерирани в практиката на изследването на химията и технологията на нефта пред корелационния анализ. Това негово предимство е използвано в 48 изследвания за период от 10 години на специалисти, работещи в областта на нефтопреработването, което е позволило реализирането на икономически ефект от порядъка на 19 милиона долара (USD). Две трети от изследванията са посветени на технологията на нефта за намирането на по-добри решения при преработването на различни типове нефт и една трета от тях е насочена към използването на ICrA за изследване на различни аспекти от химията на нефта. В бъдещите изследвания с помощта на ICrA в областта на химията и технологията на нефта би следвало да се обърне по-голямо внимание върху приложението на ICrA при изследване химията на нефта.

Литература

1. Atanassov, K.; Mavrov, D.; Atanassova, V. *Intercriteria Decision Making: A New Approach for Multicriteria Decision Making, Based on Index Matrices and Intuitionistic Fuzzy Sets; Intuitionistic Fuzzy Sets and Generalized Nets* 2014, 11, 1–8.
2. Atanassov, K.: Generalized index matrices. *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences*, Vol.40, No.11, 15-18 (1987).
3. Atanassov, K.: *Index Matrices: Towards an Augmented Matrix Calculus*. Springer, Cham (2014).
4. Atanassov, K., V. Atanassova, G. Gluhchev.: *InterCriteria Analysis: Ideas and problems*. Notes on Intuitionistic Fuzzy Sets, Vol. 21, No. 1, 81-88 (2015).
5. Atanassova, V.: Interpretation in the intuitionistic fuzzy triangle of the results, obtained by the intercriteria analysis. In 2015 Conference of the International Fuzzy Systems 185 Association and the European Society for Fuzzy Logic and Technology (IFSACUSFLAT-15). Atlantis Press (2015).
6. Bureva, V., E. Sotirova, V. Atanassova, N. Angelova, K. Atanassov.: *Intercriteria Analysis over Intuitionistic Fuzzy Data*. Lecture Notes in Computer Science, 10665, Springer International Publishing AG, 333-340 (2018).
7. Atanassov, K., S. Ribagin, E. Sotirova, V. Bureva, V. Atanassova, N. Angelova.: *Intercriteria analysis using special type of intuitionistic fuzzy implications*. NIFS, Vol.23, No.5, 61-65 (2017).
8. Atanassov, K.: *Intuitionistic Fuzzy Sets*. Springer, Heidelberg (1999).
9. Atanassov, K.: *On Intuitionistic Fuzzy Sets Theory*. Springer, Berlin (2012).
10. Atanassov, K.: *Intuitionistic Fuzzy Logics*. Springer, Cham (2017).
11. Pencheva, T., M. Angelova, P. Vassilev, O. Roeva.: *Intercriteria Analysis Approach to Parameter Identification of a Fermentation Process Model*. Chapter in: Atanassov K. T., O. Castillo, J. Kacprzyk, M. Krawczak, P. Melin, S. Sotirov, E. Sotirova, E. Szmidt, G. De Tré, S. Zadrożny (Eds.), *Novel Developments in Uncertainty Representation and Processing*, Vol. 401 of *Advances in Intelligent Systems and Computing*, 385-397 (2016).
12. Roeva, O., P. Vassilev, M. Angelova, J. Su, T. Pencheva.: *Comparison of Different Algorithms for Intercriteria Relations Calculation*. IEEE 8th International Conference on Intelligent Systems, Sofia, Bulgaria, September 4-6, 567-572 (2016).
13. Roeva, O., P. Vassilev, S. Fidanova, M. Paprzycki.: *InterCriteria Analysis of Genetic Algorithms Performance*. *Studies of Computational Intelligence*, 655, 235-260 (2016).
14. Mavrov, D. *Software for InterCriteria Analysis: Implementation of the main algorithm; Notes on Intuitionistic Fuzzy Sets* 2015, 2, 77–86.
15. Mavrov, D., I. Radeva, F. Capkovic, L. Doukovska.: *Software for InterCriteria Analysis: Graphic Interpretation within the Intuitionistic Fuzzy Triangle*. *Proceedings of 5th International Symposium on Business Modeling and Software Design*, 279-283 (2015).
16. Tsakovska, I., P. Alov, N. Ikonov, V. Atanassova, P. Vassilev, O. Roeva, D. Jereva, K. Atanassov, I. Pajeva, T. Pencheva.: *Intercriteria analysis implementation for exploration of the performance of various docking scoring functions*. In: Dimov, I., Fidanova, S. (eds) *Advances in High Performance Computing. HPC 2019*. *Studies in Computational Intelligence*, vol 902. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-55347-0_8
17. Ikonov, N., P. Vassilev, O. Roeva.: *ICrAData – Software for intercriteria analysis*. *International Journal Bioautomation*, 22(1), 1-10 (2018).
18. Колев, И. Стратиев, Д. Библиографско изследване върху публикациите свързани с теорията и приложението на интеркритериалния

анализ. Индустриални Технологии том 11 (1) 2024, 67-84.

19. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Kolev, I.; Argirov, G.; Ivanov, V.; Ribagin, S.; Atanassova, V.; Atanassov, K.; Stratiev, D.; Nenov, S.; Pilev, D.; Yordanov, D. Intercriteria analysis to diagnose the reasons for increased fouling in a commercial ebullated bed vacuum residue hydrocracker, *ACS Omega* 2022, 7, 30462–30476,

<https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03876>.

20. Stratiev, D.; Nenov, S.; Shishkova, I.; Georgiev, B.; Argirov, G.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K. Commercial investigation of the ebullated bed vacuum residue hydrocracking in the conversion range 55-93%. *ACS Omega* 2020, 51(5), 33290. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05073>.

21. Georgiev, B.E.; Stratiev, D.S.; Argirov, G.S.; Nedelchev, A.; Dinkov, R.; Shishkova, I.K.; Ivanov, M.; Atanassov, K.; Ribagin, S.; Nikolov Palichev, G.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Pilev, D.; Stratiev, D.D. Commercial Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking Performance Improvement during Processing Difficult Feeds. *Appl. Sci.* 2023, 13, 3755. <https://doi.org/10.3390/app13063755>.

22. Stratiev, D.; Nedelchev, A.; Shishkova, I.; Ivanov, A.; Sharafutdinov, I.; Nikolova, R.; Mitkova, M.; Yordanov, D.; Rudnev, N.; Belchev, Z.; Atanassova, V.; Atanassov, K. Dependence of Visbroken Residue Viscosity and Vacuum Residue Conversion in a Commercial Visbreaker Unit on Feedstock Quality. *Fuel Processing Technology* 2015, 138, 595–604.

23. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Nedelchev, A.; Kirilov, K.; Nikolaychuk, E.; Ivanov, A.; Sharafutdinov, I.; Veli, A.; Mitkova, M.; Tsaneva, T.; Petkova, N.; Sharpe, R.; Yordanov, D.; Belchev, Z.; Nenov, S.; Rudnev, N.; Atanassova, V.; Sotirova, E.; Sotirov, S.; Atanassov, K. Investigation of Relationships between Petroleum Properties and Their Impact on Crude Oil Compatibility. *Energy & Fuels* 2015, 29, 7836–7854.

24. Swafford, P.; McCarthy, R. Improving crude oil selection. *PTQ Mag.* 2008, 3, 125–129.

25. Stratiev, D.; Sotirov, S.; Shishkova, I.; Nedelchev, A.; Sharafutdinov, I.; Veli, A.; Mitkova, M.; Yordanov, D.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Atanassov, K.; Stratiev, D.D.; Rudnev, N.; Ribagin, S. Investigation of Relationships between Bulk Properties and Fraction Properties of Crude Oils by Application

of the Intercriteria Analysis. *Petroleum Science and Technology* 2016, 34(13), 1113–1120.

26. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Nikolaychuk, E.; Atanassova, V.; Atanassov, K. INVESTIGATION OF RELATIONS OF PROPERTIES OF STRAIGHT RUN AND H-OIL UNCONVERTED VACUUM RESIDUAL OILS. *Petroleum and Coal* (2019); 61(4) 763-776, ISSN 1337-7027.

27. Stratiev, D.; Nenov, S.; I. Shishkova, Georgiev, B.; Argirov, G.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K. Commercial investigation of the ebullated bed vacuum residue hydrocracking in the conversion range 55-93%. *ACS Omega*, 51 (5), 33290 (2020),

<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05073>.

28. Dinkov, R.; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Veli, A.; Nikolova, R.; Yordanov, D.; Ilchev, I. Opportunity to Increase the Share of Unconverted Vacuum Tower Bottom from Residue Hydrocracking (H-Oil) in Paving Grade Bitumen Production. *Oxid. Commun.* 2020, 43, 302-320.

29. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Georgiev, B.; Argirov, G.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; Popov, A.; Padovani, A.; Hartmann, U.; Brandt, S.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E. Role of Catalyst in Optimizing Fluid Catalytic Cracking Performance During Cracking of H-Oil-Derived Gas Oils, *ACS Omega* 2021, 6, 11, 7626–7637.

30. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Georgiev, B.; Argirov, G.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; Popov, A.; Padovani, A.; Hartmann, U.; Nenov, S. Catalytic cracking of diverse vacuum residue hydrocracking gas oils. *Chemical Engineering Technology* 2021, 44, No. 6, 997–1008, DOI: 10.1002/ceat.202000577.

31. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Petrov, I.; Kolev, I.; Yordanov, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Stratiev, D.D.; Nenov, S. Crude Slate, FCC slurry oil, Recycle, and Operating Conditions Effects on H-Oil product quality, *Processes* 2021, 9, 952. <https://doi.org/10.3390/pr9060952>.

32. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Petrov, I.; Kolev, I.; Yordanov, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; et al. Empirical Models to Characterize the Structural and Physiochemical Properties of Vacuum Gas Oils with Different Saturate Contents. *Resources*

- 2021, 10, 71. <https://doi.org/10.3390/resources10070071>.
33. Stratiev, D.; Nenov, S.; Shishkova, I.; Georgiev, B.; Argirov, G.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K. Commercial investigation of the ebullated-bed vacuum residue hydrocracking in the conversion range of 55– 93%. *ACS Omega* 2020, 5, 33290–33304, doi:10.1021/acsomega.0c05073.
34. Todorova-Yankova, L.; Yordanov, D.; Stratiev, D.; Shishkova, I. Investigation on SARA composition of light, medium, heavy, and extra heavy crude oils, and oil sands, and bitumen. *Ind. Technol.* 2021, article in press. (In Bulgarian).
35. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Tavlieva, M.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Stratiev, D.D.; T-Y, L.; Nenov, S. Evaluation of the Different Compatibility Indices to Model and Predict Oil Colloidal Stability and Its Relation to Crude Oil Desalting, *Resources* 2021, 10, 75. <https://doi.org/10.3390/resources10080075>.
36. Stratiev, D.; Nenov, S.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Zlatanov, K.; Yordanov, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Atanassov, K.; et al. Comparison of Empirical Models to Predict Viscosity of Secondary Vacuum Gas Oils. *Resources* 2021, 10, 82. <https://doi.org/10.3390/resources10080082>.
37. D. S. Stratiev, D. S.; Shishkova, I.; Petrov, I.; Dinkov, R.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Stratiev, D.D.; Atanassov, K. About H-Oil performance improvement and cetane number of finished refinery diesel, *Oil Gas European Magazine*, 47, Issue 3, 2021, 13-16.
38. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Stratiev, D.D.; Atanassov, K. Evaluation of crude slate and processing of recycle effects on H-Oil performance, *Int. J. Oil, Gas and Coal Technology*, Vol. 30, No. 2, 2022, 130-156.
39. Stratiev, D., Shishkova, I., Nikolaychuk, E. et al. (2019a) 'Feed properties effect on the performance of vacuum residue ebullated bed H-Oil hydrocracking', *Oil Gas Eur. Mag.*, Vol. 4, pp.194–200.
40. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Petrov, I.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Toteva, V.; Stratiev, D. Commercial and laboratory experience with catalytic cracking of straight run hydrotreated vacuum gas oil and H-Oil gas oils", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2022, 57, 2, 215-223.
41. Stratiev, D.; Nenov, S.; Nedanovski, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Stratiev, D.D.; Stratiev, D.D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; Angelova, N.; Yankova, L. Empirical Modeling of Viscosities and Softening Points of Straight-Run Vacuum Residues from Different Origins and of Hydrocracked Unconverted Vacuum Residues Obtained in Different Conversions", *Energies* 2022, 15, 1755. <https://doi.org/10.3390/en15051755>.
42. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Kolev, I.; Argirov, G.; Ivanov, V.; Ribagin, S.; Atanassova, V.; Atanassov, K.; Stratiev, D.; Nenov, S.; Pilev, D.; Yordanov, D. Intercriteria analysis to diagnose the reasons for increased fouling in a commercial ebullated bed vacuum residue hydrocracker, *ACS Omega* 2022, 7, 30462–30476, <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03876>.
43. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Kolev, I.; Nenov, S.; Nedanovski, D.; Atanassov, K.; Ivanov, V.; Ribagin, S. Challenges in Petroleum Characterization. A Review. *Energies* 2022, 15, 7765. <https://doi.org/10.3390/en15207765>.
44. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Kolev, I.; Ivanov, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Stratiev, D.; Yordanov, D.; Nedanovski, D. Prediction of petroleum viscosity from molecular weight and density, *Fuel* 331 (2023) 125679.
45. Bureva, V.; Atanassov, K.; Mersinkova, Y.; Stratiev, D. Evaluating the performance of catalyst and feedstocks in the fluid catalytic cracking process: Application of InterCriteria Analysis with weight coefficients of the objects. *Notes on Intuitionistic Fuzzy Sets* Print ISSN 1310–4926, Online ISSN 2367–8283 2023, Volume 29, Number 2, 166–177 DOI: 10.7546/nifs.2023.29.2.166-177.
46. Mavrov, D.; Popov, S.; Nenov, V.; Stratiev, D. Evaluating the performance of catalyst and feedstocks in the fluid catalytic cracking process: Application of InterCriteria Analysis with weight coefficients of the criteria. *Notes on Intuitionistic Fuzzy Sets* Print ISSN 1310–4926, Online ISSN 2367–8283 2023, Volume 29, Number 2, 178–196 DOI: 10.7546/nifs.2023.29.2.178-196.
47. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Tavlieva, M.; Nedelchev, A.; Dinkov, R.; Kolev, I.; van den Berg, F.; Ribagin, S.; Sotirov, S.; Nikolova, R.; Veli, A.; Georgiev, G.; Atanassov, K. Application of Intercriteria and Regression Analyses and Artificial Neural Network to Investigate the

Relation of Crude Oil Assay Data to Oil Compatibility. *Processes* 2024, 12, 780. <https://doi.org/10.3390/pr12040780>.

48. Stratiev, D.; Shiskova, I.; Toteva, V.; Georgiev, G.; Dinkov, R.; Kolev, I.; Petrov, I.; Argirov, G.; Bureva, V.; Ribagin, S.; et al. Experience in Processing Alternative Crude Oils to Replace Design Oil in the Refinery. *Resources* 2024, 13, 86. <https://doi.org/10.3390/resources13060086>.

49. Shiskova, I.; Stratiev, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Dinkov, R.; Kolev, I.; Stratiev, D.D.; Nenov, S.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; van den Berg, F. Predicting Petroleum SARA Composition from Density, Sulfur Content, Flash Point, and Simulated Distillation Data Using Regression and Artificial Neural Network Techniques. *Processes* 2024, 12, 1755. <https://doi.org/10.3390/pr12081755>.

50. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Kolev, I.; Palichev, G. Conversion variation in a commercial vacuum residue hydrocracker investigated by intercriteria analysis and pilot plant tests. 13 Int. Symp. Heterogen. Catal. 1-5 Sept. 2024, Burgas, Bulgaria.

51. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Argirov, G.; Dinkov, R.; Ivanov, M.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Bureva, V.; Nenov, S.; Atanassov, K.; Stratiev, D.; Vasilev, S. Roles of Catalysts and Feedstock in Optimizing the Performance of Heavy Fraction Conversion Processes: Fluid Catalytic Cracking and Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking. *Catalysts* 2024, 14, 616. <https://doi.org/10.3390/catal14090616>.

52. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Sotirov, S. Petroleum chemistry and processing investigated by the use of intercriteria analysis. Professor Marin Drinov Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences. 2024, ISBN 978-619-245-487-6.

53. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Argirov, G.; Dinkov, R. Roles of catalyst and feedstock in optimizing performance of heavy oil conversion processes fluid catalytic cracking and ebullated bed vacuum residue hydrocracking, 13 Int. Symp. Heterogen. Catal. 1-5 Sept. 2024, Burgas, Bulgaria.

54. Стратиев, Д.; Шишкова, И.; Колев, И.; Паличев, Г. Роль катализаторов и сырья в оптимизации процессов конверсии тяжелых фракций: каталитического крекинга и гидрокрекинга гудрона. НАУЧНАЯ ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ «КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

IV» (с международным участием) при поддержке РНФ, 10-11 октября 2024 г., Казань, Казанский федеральный университет.

55. Георгиев, Б. Изследване на процесите на нефтопреработване с помощта на интеркритериален анализ. Дисертация за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“, Институт по биофизика и биомедицинско инженерство – Българска Академия на Науките, 2024.

56. Petroleum Characterization and Bioprocesses Numerical and Experimental Investigation. ISBN 978-3-7258-3736-6, 2025 (Eds. Dicho Stratiev, Dobromir Yordanov, Aijun Guo) MDPI AG Grosspeteranlage 5p 4052 Basel, Switzerland.

57. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Georgiev, G.; Dinkov, R.; Nedelchev, A.; Nikolova, R.; Veli, A.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Berg, F.v.d.; et al. The Incompatibility Pitfall in Refining Opportunity Crude Oils. *Processes* 2025, 13, 593. <https://doi.org/10.3390/pr13020593>.

58. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Kirov, P.; Dinkov, R.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Toteva, V.; Vasilev, S.; et al. Root Cause Analysis for Observed Increased Sedimentation in a Commercial Residue Hydrocracker. *Processes* 2025, 13, 674. <https://doi.org/10.3390/pr13030674>.

59. Sotirov, S.; Sotirova, E.; Dinkov, R.; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Kolev, I.; Argirov, G.; Georgiev, G.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Nikolova, R.; Veli, A.; Nenov, S.; Stratiev, D.D. Heavy fuel oil quality dependence on blend composition, hydrocracker conversion and petroleum basket Fuels 2025, article in press.

60. Sotirova, E.; Vasilev, S.; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Sotirov, S.; Nikolova, R.; Veli, A.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Georgieva, V.; Stratiev, D.D.; Nenov, S. Comparison of the methods for predicting the critical temperature and critical pressure of petroleum fractions and individual hydrocarbons. *Fuels* 2025, article in press.

61. Stratiev, D. Catalytic cracking of non-hydrotreated, hydrotreated and sulfuric acid treated vacuum gas oils. *Processes* 2025, article in press.

62. Stratiev, D. Intercriteria and regression analyses to investigate the dependence of catalytic cracking feed conversion and product selectivity on feed characterization. *Comptes rendus de l'Académie Bulgare des Sciences*, 2025 article in press.

63. Stratiev, D. Intercriteria and regression analyses to decipher the meaning of characteristics of feeds containing residues for the prediction of catalytic cracking performance. Comptes rendus de l'Académie Bulgare des Sciences, 2025 article in press.

64. Стратиев, Д. Обобщение 10-летнего опыта промышленной эксплуатации гидрокрекинга H-Oil. Химия и технология топлив и масел 2025, статья в прессе.

65. Stratiev, D. Hydrocracking of various vacuum residues. Fuels 2025, article in press.

Георги Николов Паличев
Докторант в Институт по биофизика и биомедицинско инженерство, БАН

Електронна поща за контакт:
georgipalcev@gmail.com

Георги Димов Георгиев
Докторант в катедра „Химични технологии“
Бургаски държавен университет „Проф. д-р
Асен Златаров“

Електронна поща за контакт:
georgiev.georgi.dm@neftochim.bg

Добромир Иванов Йорданов
Професор доктор в катедра „Индустриални
технологии и мениджмънт“
Бургаски държавен университет „Проф. д-р
Асен Златаров“

Електронна поща за контакт:
dobromirj@abv.bg



ОТНОСНО РАФИНИРАНЕТО НА ПЕТРОЛ, НАУКАТА И ПОДОБРЯВАНЕТО НА РЕНТАБИЛНОСТТА НА НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО

Георги Георгиев, Добромир Йорданов

ABOUT OIL REFINING, SCIENCE, AND MARGIN IMPROVEMENT

Georgi Georgiev, Dobromir Yordanov

ABSTRACT: This paper presents how the application of the scientific tools intercriteria analysis, linear and nonlinear regression techniques in oil refining in the process of crude oil selection can improve the refining margin by several tens of million USD. The achievement of this oil refining margin improvement is a result of the joint research effort of LUKOIL Neftohim Burgas, Institute of Biophysics and Biomedical Engineering – Bulgarian Academy of Science, University of Chemical Technology and Metallurgy-Sofia, and University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”-Burgas who developed the scientific tools to improve the oil refining margin.

Keywords: intercriteria analysis, refining margin improvement, oil refining process

Въведение

Рафинирането на петрол е процес на трансформиране на суровия петрол в пазарно годни продукти като горива, смазочни материали и леки олефини - суровини за нефтохимическата промишленост. Строгите екологични разпоредби, строгите спецификации на продуктите за рафиниране, заедно с ограничената наличност на леки ниско сернисти сурови петроли, и нестабилните маржове на рафиниране, намаляха броя на действащите рафинерии в световен мащаб с около 100 за период от 12 години [1]. Изместването на търсенето на продукти от горива към леки олефини е друго предизвикателство, пред което е изправено рафинирането на петрол [2]. Всички промени, настъпващи в рафинирането на петрол, са резултат от все по-строгите екологични разпоредби, новите по-строги продуктови спецификации, търсенето на пазар за преработка на отпадъци и биоматериали [3], заедно с естественото изискване всеки бизнес процес да бъде печеливш, изискващ приемане на иновативни техники. Закупуването на суров петрол е най-големият разход в рафинирането на петрол (Фигура 1) и делът му сред всички разходи за рафиниране се е увеличил от 80% [4] до 95% [5] през годините. Следователно, преработката на по-евтини сурови петроли, наричани още „суров петрол с възможности“ (ОС) или „сурови петроли с

предимства“, би могла да подобри рентабилността на рафинирането на петрол [6]. ОС обаче са по-евтини поради по-ниското си качество и преработката им представлява изключителни технически предизвикателства [6]. ОС съдържат по-голямо количество вредни за рафиниращите процеси съединения като асфалтени, металосъдържащи съединения и нафтонови киселини, които застрашават безпроблемната работа на рафинерията [6]. Техните физични свойства и реакционна способност имат сериозни последици за рафинирането на петрол [6]. Липсата на задълбочени познания за тези молекули може да доведе до непланирано спиране на рафинерийното оборудване за почистване или ремонт, което да доведе до огромна загуба на печалба при преработката на „суровите петроли с предимства“. За да се разберат по-добре характеристиките на „суровите петроли с предимства“ и тяхното въздействие върху работата на нефтопреработвателни процес, са необходими изследвания, които, за съжаление, са скъпи.



Фигура 1. Структура на разходите в съвременна нефтопреработвателна компания.

Цялостен лабораторен анализ на суров петрол може да струва над 20 000 щатски долара [7]. Само малък брой големи петролни компании разполагат с ресурсите да създадат собствена библиотека от лабораторни анализи за суров петрол по целия свят [7]. Дори с тези лабораторни анализи на суров петрол е трудно да се предвиди правилно поведението на „суровите петроли с предимства“ по време на тяхната преработка, тъй като нефтените рафинерии обикновено преработват не един вид суров петрол, а смес от сурови петролни продукти [8]. Поради тази причина е необходимо правилно моделиране и прогнозиране на свойствата на петролните смеси [9]. Вземайки

предвид всички тези аспекти, инженер-химиците в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас (ЛНБ) обединиха собствения си изследователски потенциал с този на Института по биофизика и биомедицинско инженерство (ИБФБМИ) към Българската академия на науките (БАН), Химикотехнологичния и металургичен университет-София (ХТМУ) и Бургаския държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“, за да подобрят процедурата за селекция на суровия петрол чрез моделиране на свойствата на петрола и използване на интеркритериален анализ (ICrA). Проведени са няколко изследвания, посветени на моделирането на свойствата на петрола и приложението на ICrA [10-15]. Резултатът от това съвместно изследователско усилие е повишаване на конверсията на най-печелившия рафиниращ процес в ЛНБ – хидрокрекинг на вакуумни остатъци в ебулиран слой H-Oil от 55 на 93% [13], благодарение на подобрения процес на селекция на суровия петрол. Значението на степента на превръщане на гудрона в хидрокрекинга H-Oil за икономиката на рафинирането на петрол е най-добре илюстрирано с подобрието на маржа, постигнато с един процент преобразуване, което е равно на 15 000 USD/ден.

Целта на тази работа е да се обсъди как подобрието в процеса на селекция на суров петрол доведе до подобрене на маржа на рафиниране на петрол с няколко десетки милиони щатски долара, чрез комбиниране на усилията на производството и науката.

Материали и методи

В това изследване са използвани сурови петроли с диапазон на вариране на свойствата, показан в Таблица 1.

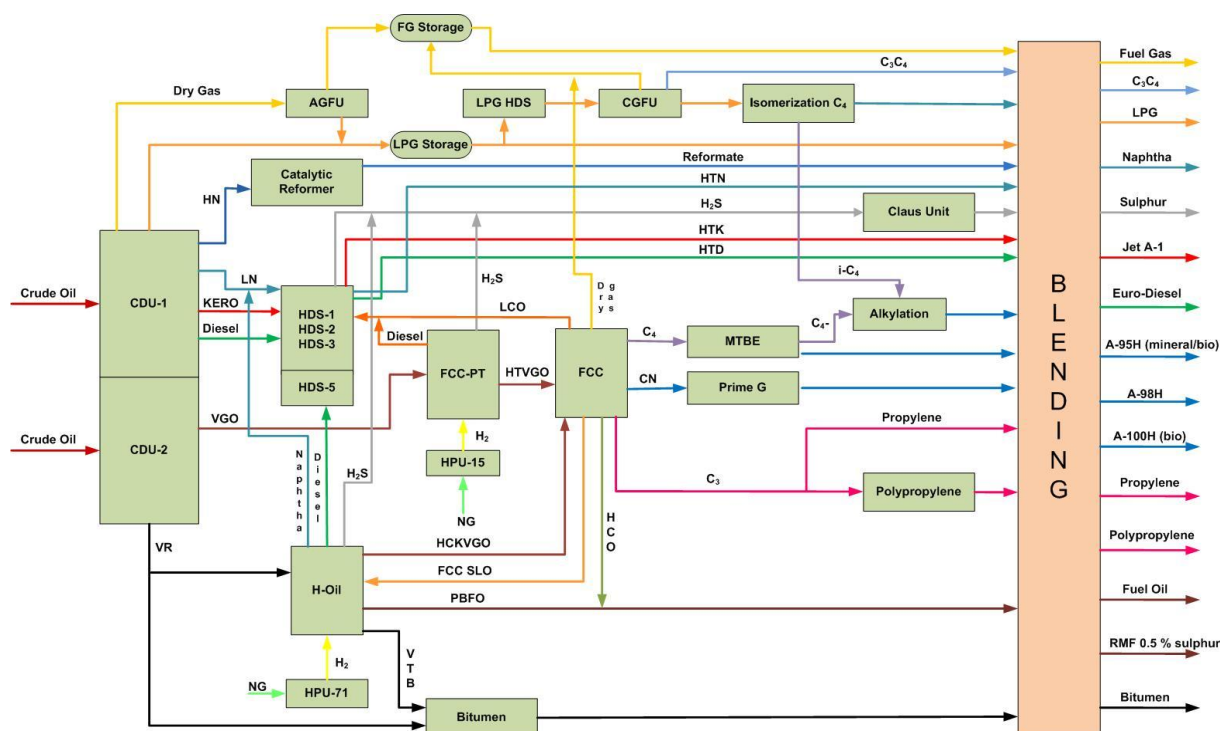
Таблица 1. Диапазон на вариране на свойствата на суровите петроли, оценени в тази работа от ICrA

	минимум	максимум
Плътност при 15°C (г/см ³)	0.7822	1.119
Съдържание на сяра (% мас.)	0	9.0
Съдържание на азот (% мас.)		1.0
Съдържание на никел (ppm мас.)	0	237
Съдържание на ванадий (ppm мас.)	0	1200
ИТК (истински температури на кипене) добиви на фракции, % мас.		
30-100°C (Лек бензин; C ₅ -C ₇)	0	27.4
100-180°C (Тежък бензин; C ₇ -C ₁₀)	0	62.4
180-240°C (Керосин; C ₁₁ -C ₁₄)	0	62.6

240-360°C (Дизел; C ₁₅ -C ₂₂)	0	99.7
360-540°C (Вакуумен газьол; C ₂₃ -C ₄₆)	0	87.2
> 540°C (Вакуумен остатък (гудрон); > C ₄₆)	0	68.2
Групов въглеродороден състав на нефта		
Наситени компоненти (% мас.)	4	88.9
Аренови компоненти (% мас.)	3.4	59.6
Смоли (% мас.)	0	62.6
C ₇ -асфалтени, (% мас.)	0	43.0
Групов въглеродороден състав на гудрона		
Наситени компоненти (% мас.)	2.2	44.6
Аренови компоненти (% мас.)	40.8	73.5
Смоли (% мас.)	3.8	15.2
C ₇ -асфалтени (% мас.)	1.4	43.0
C ₅ -асфалтени (% мас.)	5.4	49.7

За моделиране на свойствата на петролните фракции и технологичните характеристики на най-печелившите процеси за рафиниране на нефт – каталитичния крекинг тип флуид (FCC) и хидрокрекинга на гудро H-Oil - са използвани методи за интеркритериален анализ, нелинейна регресия и изкуствени невронни

мрежи (изкуствен интелект). Подробности за приложението на тези методи са дадени в по-ранни изследвания [10-15]. Опростена технологична диаграма на рафинерията на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, където е проведено изследването, е изобразена на Фигура 2.



Фигура 2. Опростена технологична схема на рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“.

Резултати и дискусия

Науката е дял от знанието, който се занимава със съвкупност от факти или истини, систематично подредени и показващи действието на общите закони [16]. Тя предоставя инструменти за по-добро разбиране на процесите на

рафиниране на петрол, което от своя страна позволява по-ефективен контрол на процесите, водещ в крайна сметка до по-висока рентабилност. Обичайно е да се използват индустриални софтуерни точни процесни модели за по-добър контрол на процесите на рафиниране

на петрол [17]. Въпреки това, комерсиалните точни технологични модели, въпреки своята гъвкавост, са приближение на реалността, която е толкова сложна в случая с рафинирането на петрол, че моделите не могат напълно да обхванат всички нейни характеристики. Ето защо в определени случаи комерсиалните точни технологични модели за рафиниране на петрол могат да се провалят в своите прогнози. Два такива случая са регистрирани в практиката на рафиниране на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас. Те се отнасяха до прогнозирането на двата процеса на конвертиране на тежките нефтени фракции по време на преработката на вторични тежки нефтени фракции. Прогнозите за ефективността на процесите на конвертиране на тежки нефтени остатъци по време на преработката на вторични тежки масла бяха точно противоположни на наблюдаваното в промишлените инсталации. Поради тази причина бяха разработени емпирични модели, използващи техники на линейна и нелинейна регресия [15, 18]. Тези модели показаха, че свойствата на 23 вида сурови петроли, преработени в рафинерията на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, не оказват влияние върху действието на инсталацията за каталитичен крекинг, докато те оказват силно влияние върху скоростта на образуване на утайки в хидрокрекинга на гудрон H-Oil, като по този начин влияят върху твърдостта на технологичния режим и следователно върху нивото на конверсия на вакуумните остатъци в инсталацията H-Oil [19, 20, 21, 22]. Оказа се, че скоростта на образуване на утайки в хидрокрекинга на вакуумни остатъци от H-Oil е единствената променлива, която има най-голямо влияние върху нивото на конверсия на тежките нефтени остатъци и по този начин върху цялостната производителност на рафинерията. Чрез извършване на ICrA на свойствата на суровите петроли, взети от анализа на суровия петрол или предсказани от моделите, разработени от изследователския екип на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, ХТМУ-София, Бургаския държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ и ИБФБМИ-БАН, стана възможно класифицирането на типовите нефт като сходни и различни. Новите кандидати за нефт, които демонстрираха висока степен на сходство въз основа на ICrA оценката [12] с тези сурови петроли, които показаха най-добра, най-лоша или междинна ефективност при тяхното преработване в на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, бяха причислени към групата на

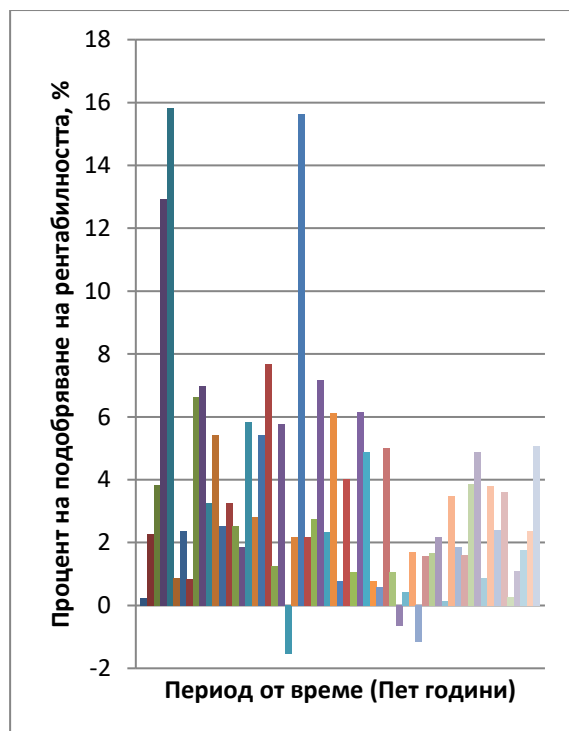
най-добрите, най-лошите или междинните показатели [13]. В зависимост от цената на новия кандидат и неговата класификация беше извършена прогнозна оценка на действието на най-рентабилните процеси: каталитичен крекинг и хидрокрекинг на гудрон H-Oil. След това, чрез използване на модел на линейно програмиране, беше извършена оценка на подобренieto на маржа на рафинерията, когато новият кандидат за нефт се преработва. По този начин, чрез моделиране на свойствата на петрола, емпирично моделиране на действието на процесите каталитичен крекинг и хидрокрекинг на гудрон и прилагане на ICrA, беше постигнато подобрене в маржа на рафиниране на петрол. Фигура 3 илюстрира подобренieto на маржа на рафиниране на петрол, постигнато в рафинерията на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас по време на преработката на различни сурови петроли и прилагането на новата процедура за избор на суров петрол, базирана на резултатите от съвместната изследователска разработка на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, ИБФБМИ-БАН, ХТМУ-София и Бургаския държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ за период от пет години.

От данните на Фигура 3 е видно, че подобренieto на маржа варира между -1,2 и 15,8% и тази вариация е функция на свойствата на суровия петрол, цената на суровия петрол и пазарната среда. Общото наблюдавано подобрене на маржа на рафиниране за период от пет години възлиза на няколко десетки милиона щатски долара. В процес на разработване е оценка на ICrA за по-задълбочено и детайлно проучване на всички фактори, допринасящи за подобряването на маржа на рафиниране на петрол. Резултатите от изследването на ICrA ще бъдат предмет на друга статия.

Изводи

Комбинацията от изследователски усилия на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, ИБФБМИ-БАН, ХТМУ-София и Бургаския държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“ доведе до разработването на инструменти за моделиране на свойствата на петролните продукти и емпирично моделиране на процеси H-Oil и каталитичен крекинг. Тези модели, заедно с прилагането на ICrA, класифицираха кандидатите за преработка в рафинерията на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас като най-добри, междинни и най-лоши потенциални изпълни-

тели. Внедряването на ICrA и новите емпирични модели в процеса на избор на суров петрол позволи на рафинерията на LNB да подобри маржа на рафиниране с няколко десетки милиона щатски долара за период от пет години.



Фигура 3. Процент на подобряване на рентабилността при преработване на сурови петролни продукти в рафинерия LNB, постигнато чрез ICrA и емпирично моделиране.

Литература

1. Mitkova M. Stratiev, D., Shishkova, I., Dobrev, D. (2017) Thermal and Thermo-Catalytic Processes for Heavy Oil Conversion Marin Drinov Publishing House of Bulgarian Academy of Sciences.
2. Alabdullah, M. A., Gomez, A. R., Vittenet, J., Bendjeriou-Sedjerari, A., Xu, W., Abba, I. A., Gascon, J. A viewpoint on the refinery of the future: catalyst and process challenges. *ACS Catal.* 2020, 10 (15) 8131–8140. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02209>.
3. Al Jamri, M.; Li, J.; Smith, R. Molecular Modelling of Co-processing Biomass Fast Pyrolysis Oil in Fluid Catalytic Cracking Unit. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020, 59, 5, 1989–2004.
4. Ooms A. C., van den Berg F., Kapusta S. D., Nouwens, L. W. Processing opportunity crudes: A new strategy for crude selection. ERTC, Madrid, 2001.
5. Qing, W. Processing high TAN crude: part I. *PTQ* 2010, Q4, 35–43.
6. Ramirez-Corredores, M. (2017). The science and technology of unconventional oils; Elsevier: Cambridge, MA 02139, United States.
7. Swafford, P.; McCarthy, R. Improving crude oil selection. *PTQ Mag.* 2008, Q3, 125–129.
8. Shishkova, I.K.; Stratiev, D.S.; Tavlieva, M.P.; Dinkov, R.K.; Yordanov, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; Stratiev, D.D.; Todorova-Yankova, L.; Nenov, S. Evaluation of the Different Compatibility Indices to Model and Predict Oil Colloidal Stability and Its Relation to Crude Oil Desalting. *Resources* 2021, 10, 75.
9. Hernández, E.A.; Sánchez Reyna, G.; Ancheyta, J. Comparison of mixing rules based on binary interaction parameters for calculating viscosity of crude oil blends. *Fuel* 2019, 249, 198–205.
10. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Nedelchev, A.; Kirilov, K.; Nikolaychuk, E.; Ivanov, A.; Sharafutdinov, I.; Veli, A.; Mitkova, M.; Tsaneva, T.; Petkova, N.; Sharpe, R.; Yordanov, D.; Belchev, Z.; Nenov, S.; Rudnev, N.; Atanassova, V.; Sotirova, E.; Sotirov, S.; Atanassov, K. Investigation of Relationships between Petroleum Properties and Their Impact on Crude Oil Compatibility. *Energy & Fuels* 2015, 29, 7836–7854.
11. Stratiev D., Marinov I., Dinkov I., et. al. Opportunity to improve diesel fuel cetane number prediction from easy available physical properties and application of the least squares method and the artificial neural networks *Energy Fuels*, 2015 **29** No 3, 1520–1533.
12. Stratiev, D.; Sotirov, S.; Shishkova, I.; Nedelchev, A.; Sharafutdinov, I.; Vely, A.; Mitkova, M.; Yordanov, D.; Sotirova, E.; Atanassova, V.; Atanassov, K.; Stratiev, D.D.; Rudnev, N.; Ribagin, S. Investigation of Relationships between Bulk Properties and Fraction Properties of Crude Oils by Application of the Intercriteria Analysis. *Petroleum Science and Technology* 2016, 34(13), 1113–1120.
13. Stratiev, D.; Nenov, S.; Shishkova, I.; Georgiev, B.; Argirov, G.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Atanassova, V.; Vassilev, P.; Atanassov, K. Commercial investigation of the ebullated bed vacuum residue hydrocracking in the conversion range 55–93%. *ACS Omega* 2020, 51, 5, 33290–33304.
14. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Georgiev, B.; Argirov, ; Atanassova,

V.; Vassilev, P.; Atanasov, K.; Yordanov, D.; Popov, A.; Padovani, A.; Hartmann, U.; Nenov, S. Catalytic cracking of diverse vacuum residue hydrocracking gas oils. *Chem. Eng. Technol.* 2021, 44, 6, 997–1008.

15. Stratiev, D.; Dinkov, R.; Shishkova, I.; Kirilov, K.; Yordanov, D.; Ilchev, I.; Toteva, V. Laboratory and commercial investigation on the production of road asphalt from blends of straight run and hydrocracked vacuum residua in different ratios. *Oxid Commun.* 2021, 44, 3, 652–663.

16. <https://www.dictionary.com/browse/science>.

17. Liu Y.A., Chang A.F, Pashikanti K., (2018) Petroleum refinery process modeling: Integrated optimization tools and applications 2018, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

18. Stratiev D., Shishkova I., Ivanov M., et al., Dependence of Fluid Catalytic Cracking Unit Performance on H-Oil Severity, Catalyst Activity, and Coke Selectivity, *Chem. Eng. Technol.* 2020, 43, No. 11, 1–12, DOI: 10.1002/ceat.202000071.

19. Stratiev D., Shishkova I., Petrov I., et al., Petroleum crude slate, catalyst properties and H-Oil VGO properties effects on a commercial FCC unit performance *J Chem Technol. Metal.* 2021, 56, No 3, 488–498.

20. Stratiev D., Shishkova I., Kolev I., et al., Petroleum crude slate effect on H-Oil performance *Int. J. Oil, Gas, Coal Technol.*, 2021, 28, No. 3, 259–286.

21. Georgiev, B.E.; Stratiev, D.S.; Argirov, G.S.; Nedelchev, A.; Dinkov, R.; Shishkova, I.K.;

Ivanov, M.; Atanasov, K.; Ribagin, S.; Nikolov Palichev, G.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Pilev, D.; Stratiev, D.D. Commercial ebullated bed vacuum residue hydrocracking performance improvement during processing difficult feeds. *Appl. Sci.* 2023, 13, 3755.

22. Stratiev, D.; Toteva, V.; Shishkova, I.; Nenov, S.; Pilev, D.; Atanasov, K.; Bureva, V.; Vasilev, S.; Stratiev, D.D. Industrial investigation of the combined action of vacuum residue hydrocracking and vacuum gas oil catalytic cracking while processing different feeds and operating under distinct conditions. *Processes* 2023, 11, 3174.

Георги Димов Георгиев

Докторант в катедра „Химични технологии“
Бургаски държавен университет „Проф. д-р
Асен Златаров“

Електронна поща за контакт:
georgiev.georgi.dm@neftochim.bg

Добромир Иванов Йорданов

Професор доктор в катедра „Индустиални
технологии и мениджмънт“
Бургаски държавен университет „Проф. д-р
Асен Златаров“

Електронна поща за контакт:
dobromirj@abv.bg



ЩАМ *LACTICASEIBACILLUS PARACASEI* 7, ИЗОЛИРАН ОТ СПОНТАННО ФЕРМЕНТИРАЛО ПАСТЪОРИЗИРАНО МЛЯКО, С ПРОБИОТИЧЕН ПОТЕНЦИАЛ

Илиян Добрев, Богдан Горанов

LACTICASEIBACILLUS PARACASEI 7 ISOLATED FROM SPONTANEOUSLY FERMENTED PASTEURIZED MILK WITH PROBIOTIC POTENTIAL

Iliyan Dobrev, Bogdan Goranov

ABSTRACT: *Lacticaseibacillus paracasei* 7 was isolated from spontaneously fermented pasteurized milk. The newly isolated and identified strain was studied for the possession of some probiotic properties like antimicrobial activity and antibiotic resistance. The antimicrobial activity of the culture medium, the cell-free supernatant and the neutralized supernatant against panogenic and saprophytic microorganisms was determined. *Lacticaseibacillus paracasei* 7 had clearly pronounced high antimicrobial activity on the growth of the pathogens included in the study, with the inhibition zones varying in the range from 9.39 ± 0.36 to 23.30 ± 0.25 mm depending on the panogen. The inhibitory effect of the strain on the growth of representatives of the genus *Bacillus* and fungi with the exception of *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum* and yeasts was significant. The tested strain was resistant to the group of antibiotics inhibiting cell wall synthesis and DNA synthesis and/or cell division with the exception of novobiocin and cefuroxime, and resistance to fewer of the antibiotics inhibiting protein synthesis, with the exception of tobramycin and amikacin. The enzymatic activity of *Lacticaseibacillus paracasei* 7 was determined. The strain had highly pronounced amylolytic and proteolytic activity, as well as the enzymes alkaline phosphatase, lipase C4, lipase C8, lipase C14, leucine arylamidase, valine arylamidase, cysteine arylamidase, chymotrypsin, acid phosphatase, phosphohydrolase, α -glucosidase, β -glucosidase and α -fucosidase. The reproductive ability of the strain was studied by static cultivation for 48 hours. *Lacticaseibacillus paracasei* 7 accumulated over 10^{12} cfu/cm³ of live active cells. The survival rate of *Lacticaseibacillus paracasei* 7, lyophilized under a standard regime for lactic acid bacteria in the presence of cryoprotective medium, was determined. It has been shown that after the lyophilization process, a slight reduction in the number of viable cells was observed - from 10.85 LogN to 10.00 LogN, which corresponded to a high survival rate of 93.39%.

Keywords: *Lacticaseibacillus paracasei*, antimicrobial activity, cultivation, lyophilization.

Въведение

Lactobacillus paracasei е често срещан в човешкия чревен тракт, който идва от ферментирало мляко, зеленчуци и месни продукти. *L. paracasei* заедно с *L. casei* се използват като пробиотици и хранителни добавки в клиничната практика. Промените в чревната микробна популация променят здравето на гостоприемника и неговата физиология.

Пробиотичните чревни бактерии следват някои специфични метаболитни пътища, като разграждането на диетичните въглехидрати (Li et al., 2014). *L. paracasei* subsp. *paracasei* W20 разгражда пребиотика инулин в човешките черва и се използва като търговски симбиотик (Boger et al., 2018).

Щам *L. paracasei* K5, изолиран от млечни продукти, е използван за производството на сирене тип Feta. Използването на имобилизиран биокатализатор, който е съставен от пребиотик от пшенични трици и клетки на *L. paracasei* K5, подобрява аромата, приемливостта, качеството и срока на годност на сиренето тип „фета“ (Terpou et al., 2018). *L. paracasei* subsp. *tolerans* JG22 е изолиран от листа на пипер и за него е установена висока степен на преживяемост по време на излагането му на пепсин, съдържащ стомашен сок и чревна течност, изменена с оксал. Този щам показва адхерентност към клетъчна линия Сасо-2 и резистентност към рифампин, еритромицин, цефалотин и ципрофлоксацин. Предполага се, че този потенциален пробиотичен щам ще играе важна роля за намаляване на

риска от рак чрез потискане на мутагенезата и абсорбиране на мутагените (Lim, 2014). β -глюкозидазата и β -глюкуронидазата са известни като потенциални канцерогенни биомаркери и *L. paracasei* 0919 намалява активността на тези ензими със 76% при децата и с 82% при възрастните хора (Nowak et al., 2014). *L. paracasei* DTA93 и *L. paracasei* DTA81 могат да оцелеят в симулираните стомашни условия и показват антимикробна активност, хидролазна активност на жлъчните соли, хемолитична активност и инхибираща активност срещу образуването на биофилм. Наред с това проявяват антиракова активност чрез прикрепване към човешки ракови клетъчни линии HT-29 (Tarrah et al., 2019).

Различни млечнокисели бактерии, включително *L. paracasei*, са в състояние да намалят нивото на холестерола и също така произвеждат бактериоцини, които показват антагонистична активност срещу *Listeria monocytogens*, *Salmonella enteritidis* и *Staphylococcus aureus* (Iranmanesh et al., 2014). Свойството за имунна модулация на *L. paracasei* е доказано чрез предотвратяване на загубата на тегло до 50% при мишки с колит. Щамове *L. paracasei* KBL382, *L. paracasei* KBL 384 и *L. paracasei* KBL 385 са използвани за лечение на възпалителни заболявания на червата чрез имунна модулация и положително въздействие върху чревната микробна популация. Тези щамове *L. paracasei* показват значително подобрение при предизвикания от декстран-натриев сулфат колит. Те значително намаляват тумор некротизиращия фактор, IL-4, IL-6, IL-17A и интерферон гама; докато популациите на противовъзпалителните цитокини като IL-10, CD4 β , CD25 β , Foxp3 β и Т-регулаторните клетки са значително по-високи (Kim et al., 2019). Ферментирало мляко, съдържащо *L. paracasei* щам CIDCA8339, е дадено на мишки и то не е променило експресията на IL-10, TNF- α и TGF- β mRNA, както и нивата на sIgA в илеума. В илеума е отчетено понижено ниво на противовъзпалителния цитокин INF- γ (Bengoa et al., 2019). Лечението със синбиотици намалява синтеза на цитокини и дерегулира TLR 2, 4 и 9 мРНК. Наред с всички тези функции храненето със синбиотици ефективно защитава целостта на чревната бариера и намалява популацията на вредни бактерии в лигавицата на дебелото черво (Li et al., 2020). Синбиотикът, съставен от пробиотик *L. paracasei* DSM 46331 и *Bifidobacterium animalis* subsp. *lactis* заедно с пребиотик овесен β -глюкан, значително

облекчава предизвиканото от високомаслена диета затлъстяване и увеличаване на теглото. Този синбиотик също така е изиграл значителна роля за хомеостазата на чревната микрофлора (Ke et al., 2021).

Критериите за подбор на щамове млечнокисели бактерии с пробиотичен потенциал могат да бъдат категоризирани в четири основни групи, като целесъобразност, технологична пригодност, конкурентоспособност, ефективност и функционалност (Victor-Aduloju et al., 2018). При скрининга на пробиотични щамове се извършват много *in vitro* оценки. Първата стъпка при селекцията на пробиотичен щам млечнокисели бактерии е изследването на неговата таксономична класификация, която може да предостави индикация за произхода, местообитанието и физиологията на щамата. МКБ се свързват с местообитания, които могат да бъдат богати на хранителни вещества, като различни хранителни продукти и растителни вещества. Те могат да бъдат открити в почвата, водата, оборския тор, отпадните води и силажа и могат да предизвикват ферментация или развала на храни (Da Cruz Rodrigues et al., 2019).

Целта на настоящото изследване е да се изолира и идентифицира щам млечнокисели бактерии от спонтанно ферментирало пастьоризирано мляко и да се изследва пробиотичния му потенциал.

Материали и методи

1. Микроорганизми

Изследванията в настоящата работа са проведени с щам млечнокисели бактерии 7, изолиран от спонтанно ферментирало пастьоризирано мляко, който е идентифициран чрез физиолого-биохимични и молекулярно-генетични методи до вид *Lactocaseibacillus paracasei*.

Като тест-микроорганизми в работата са използвани следните щамове **сапрофитни микроорганизми**: бактерии: *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Sacch. cerevisiae* ATCC 9763, *Candida utilis* ATCC 9950, *Mucor luteus* ATCC 28932, *Rhizopus oryzae* ATCC 56536, *Aspergillus niger* ATCC 16888, *Aspergillus flavus* ATCC 9643, *Penicillium chrysogenum* ATCC 10106, *Fusarium moniliforme* ATCC 10052; **патогенни микроорганизми**: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Staphylococcus aureus* NBRC 6538P, *Salmonella*

abony NTCC 6017, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Pseudomonas aeruginosa* NBIMCC 1390.

2. Хранителни среди

2.1. MRS-бульон (среда на De Man, Rogosa & Sharpe). Състав (g/dm³): пептон от казеин – 10 g; дрожжев екстракт – 4 g; месен екстракт – 8 g; глюкоза – 20 g; K₂HPO₄ – 2 g; натриев ацетат – 5 g; диамониев цитрат – 2 g; MgSO₄ – 0.2 g; MnSO₄ – 0.04 g; Tween 80 – 1 ml; pH=6.5. Средата се стерилизира за 15 минути при 118°C.

2.2. MRS-агар. Състав (g/dm³): MRS-бульон + 2% агар. Средата се стерилизира за 15 минути при 118°C.

2.3. Физиологичен разтвор. Състав (g/dm³): NaCl – 5 g; дестилирана вода – 1l. Стерилизира се 20 минути при 121°C.

2.4. LAPTg10 – бульон. Състав (g/dm³): пептон – 15; дрожжев екстракт – 10; триптон – 10; глюкоза – 10. pH се довежда до 6.6 – 6.8 и се добавя Tween 80 – 1cm³/l. Средата се стерилизира за 20 минути при 121°C.

2.5. LAPTg10 – агар. Състав (g/dm³): Среда L-бульон + 2% агар. Средата се стерилизира за 20 минути при 121°C.

3. Изолиране на МКБ

Изолиран е щам млечнокисели бактерии от спонтанно ферментирало пастьоризирано мляко. Изолирането е осъществено с помощта на комбинирания микробиологичен подход и използването на различни селективни условия и хранителни среди (MRS-бульон и MRS-агар). Изолирането на щамове млечнокисели бактерии се осъществява по морфологични характеристики и чрез класическите фенотипни методи.

4. Определяне на титруема киселинност

За определяне на киселиннообразуващата способност на микроорганизмите се използва метод на Тюрнер. Един °Т се равнява на 1 cm³ 0,1 N NaOH, изразходвана за неутрализация на еквивалентно количество органична киселина, която се съдържа в 100 cm³ културална среда. Методът се основава на титруването на пробата с 0,1 N NaOH. За целта от всяка проба се взема по 10 cm³ и се прибавят 20 cm³ дестилирана вода. Титрува се с 0,1 N NaOH при индикатор фенолфталеин до поява на бледорозово оцветяване, което се запазва в течение на една минута.

5. Определяне броя на жизнеспособните клетки

Приготвят се подходящи десетократни разреждания във физиологичен разтвор. От тях се прави повърхностен или дълбочинен посев

върху или в съответната твърда хранителна среда. Инокулираните петрити и епруветки се култивират 3 денонощия при оптимална температура за развитие до появата на единични колонии.

6. Определяне на биохимичен профил

Използва се системата API 50 CHL (BioMerieux SA, France) за идентификация на видове от род *Lactobacillus* въз основа на консумацията на 49 въглеродни източника, с последваща обработка с apiweb^R идентификационен софтуер.

7. Определяне профил на антибиотична чувствителност

Профилът на антибиотична чувствителност се определя по дисков дифузионен метод на Bauer et al., (1966). Свежа 24 часова култура на изследвания щам се използва за инокулиране на петритата с MRS-агар. В петритата се поставят стандартни дискчета, напоени с 21 различни антибиотика – пеницилин, бацитрацин, ампицилин, оксацилин, ванкомицин, кларитромицин, тетрациклин, доксициклин, гентамицин, тобрамицин, амикацин, линкомицин, хлорамфеникол, еритромицин, рифампин, налидиксова киселина, ципрофлоксацин, новобиоцин, норфлоксацин, цефуроксим, сулфаметоксазол и триметоприм. Петритата се инкубират 48 h при оптималната за развитието на изследвания щам температура. Отчита се диаметърът (в mm) на образувалите се стерилни зони около всяко от антибиотичните дискчета. При отчитане се използват следните означения: R – резистентни (зона < 8 mm), SR – интермедиерно чувствителни (зона 8 - 16 mm), S – чувствителни (зона >16 mm).

8. Определяне на антимикробна активност спрямо сапрофитни или патогенни тест-микроорганизми чрез агар-дифузионен метод с ямки

За определяне на антимикробната активност на изследвания щам спрямо сапрофитни или патогенни микроорганизми се използват културална течност (КТ), безклетъчна супернатанта без корекция на pH (БСН) и неутрализирана (с 1N NaOH) безклетъчна супернатанта (НБСН) (pH=6.5), получени от 48 часова култура на съответния щам. Антимикробната активност се изследва спрямо следните сапрофитни тест-микроорганизми: *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Sacch. cerevisiae* ATCC 9763, *Candida utilis* ATCC 9950, *Mucor luteus* ATCC 28932, *Rhizopus oryzae* ATCC 56536, *Aspergillus niger* ATCC 16888, *Aspergillus flavus* ATCC 9643,

Penicillium chrysogenum ATCC 10106, *Fusarium moniliforme* ATCC 10052. Плесенните гъби и дрождите растат в инкубатор при 30°C на LBG-агар за 3 до 7 дни, докато бактериите се размножават 24-48 h при 37°C. Приготвят се спорови суспензии на всеки от тест микроорганизмите (10^6 - 10^7 CFU/cm³) и те се използват за инокулиране на петриеви блюда със среда LBG-агар. След втвърдяване на агара се приготвят ямки (6 mm).

Антимикробната активност се изследва спрямо следните патогенни тест-микроорганизми: *Escherichia coli* ATCC 25922, *Escherichia coli* ATCC 8739, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P, *Salmonella abony* NTCC 6017, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Pseudomonas aeruginosa* NBIMCC 1390.

Бактериите се размножават 24 h при 37°C. Приготвят се суспензии на всеки от тест микроорганизмите (10^8 - 10^9 CFU/cm³) и те се използват за инокулиране на петриеви блюда със среда LBG-агар. След втвърдяване на агара се приготвят ямки (6 mm). В ямките на петритата с патогенните и сапрофитни микроорганизми се накапват по 0,06 cm³ от КТ, БСН и НБСН и петритата се инкубират при 37°C за 24-48 h. Антимикробните активности се определят след 24-48 часово култивиране чрез измерване на зоните на инхибиране в mm.

9. Определяне наличие на амилалитични ензими

Хранителна среда msLAPTg10 се разлива по 15 cm³ в петриеви блюда и във всяко от тях след втвърдяване на средата се правят по 6 ямки с тапопробивач. Използват се свежи 24 часови култури на пробите. Накапват се културалните течности на щамовете и смесите, като на всяка проба се правят по четири повторения. Резултатът (диаметърът на стерилните зони в mm) се отчита на 24 или 48 час.

10. Определяне наличие на протеолитични ензими

Към стерилна разтопена твърда LAPTg10 се добавя стерилно обезмаслено мляко (по 10cm³ обезмаслено мляко на всеки 100 cm³ стерилизирана хранителна среда) и се разлива по 15 cm³ в петриево блюдо и във всяко от тях след втвърдяване на средата се правят по 6 ямки с тапопробивач. Използват се свежи култури в експоненциална фаза на растеж (24 часови). За всеки щам се приготвят по 3 проби: КТ = културална течност – 24часова културална суспензия на щама; БСН = безклетъчна супернатанта – получава се чрез

центрофугиране на културална течност и получената супернатанта се прехвърля в нова епруветка; КСФР = клетъчна суспензия във физиологичен разтвор - получава се чрез центрофугиране на културална течност на щама и еднократно промиване на утайката с физиологичен разтвор, последвано от ресуспендиране във физиологичен разтвор до изходния обем на пробата.

Всяка проба се прави в по четири повторения, а резултатът (диаметърът на светлите зони от хидролизирание на казеина в mm) се отчита на 24 или 48 час.

11. Изследване на профила на ензимна активност – чрез системата API ZYM (BioMericux, France), според инструкциите на производителя.

12. Секвениране на гена за 16S рРНК

Секвенирането на гена за 16S рРНК се извършва по метода на Sanger от „Macrogen Europe Laboratory”, Холандия.

Получените при секвенирането на гена за 16S рРНК права и обратна частична секвенция са сглобени чрез използването на софтуер *CLC Sequence Viewer*. Целите секвенции на гена за 16S рРНК са сравнени с наличните секвенции в онлайн базата данни *GenBank* чрез онлайн софтуер *BLASTn* и е определена видовата принадлежност на щамовете със съответния процент на съвпадаемост между секвенцията на изследвания щам и референтния щам от онлайн базата данни.

13. Периодично култивиране

Процесът на периодично култивиране се провежда в хранителна среда обезмаслено мляко. Хранителните среди се стерилизират при 121°C за 20 min. След охлаждане до 39-40°C подготвената среда в колбата се инокулира с 5% (v/v) посевен материал от свежа 24 часова култура на изследвания щам на среда MRS-бульон. Продължителността на култивиране е 48 h, като се вземат проби от културалната течност за анализ на общ брой жизнеспособни клетки на съответния щам (cfu/cm³) и титруема киселинност.

14. Лиофилизация

Лиофилизираните продукти се получават технологично по комбиниран метод за технологично третиране - имобилизация и сублимационно сушене. Първичната обработка включва разреждане на културите от селекционирания щам *Lactocaseibacillus paracasei* 7, еквилибрация, дозиране, имобилизация на клетъчната суспензия чрез задържане

(включване) в съответната полимерна матрица, която изпълнява функциите и на криозащитна среда.

Използваната матрица за имобилизация е хидроколоидна и съдържа 4 %-ен разтвор на високоестерифициран ябълков пектин и 1.2%-ен разтвор на натриев алгинат в съотношение съответно 1:1. Приложен е механичният метод за имобилизация на микробните клетки т.е., клетъчното свързване към носителя се осъществява, чрез смесване на клетъчната суспензия с носителя (хидроколоидната матрица) при следната последователност на технологичните етапи: 1. Получаване на клетъчната суспензия чрез култивиране на щам на стерилно мляко за 24 часа при 37°C.; 2. Смесване с полимерния разтвор при температура 40 - 45°C и хомогенизиране за 1 час 30 минути в реактор със скорост на разбъркване 500 rpm.

Така приготвеният материал се подлага на лиофилизация.

Сублимационното сушене се осъществява в условията на вакуум в сублимационна инсталация на фирмата - "Hochvakuum-TG – 16.50" с контактно нагриване на плочите в „Криобиотика“ ООД – с. Войводиново.

След лиофилизцията, лиофилизатите се смилат в гранулятор "Erveka". Така обработени, лиофилизирани биопродукти се опаковат в опаковки от трислойно алуминиево фолио, херметически затворени под вакуум.

15. Микробиологични изследвания на лиофилизата

Микробиологичен статус на нативните и лиофилизирани проби – съгл. БДС 1670-82 и Наредба № 5 на МЗ – ДВ 39/84, БДС EN ISO 4833: 2004.

Показатели:

- млечнокисели бактерии, CFU/g;
- общ брой мезофилни аеробни и факултативни анаеробни бактерии – CFU/g;
- *Escherichia coli* в 0.1 g от продукта (ISO 16649-2:2001);
- патогенни микроорганизми, в т.ч. *Salmonella* (БДС EN ISO 6579:2003) в 25.0 g от продукта;
- коагулазоположителни стафилококи в 1.0 g от продукта (БДС EN ISO 6888-1:2005 + A1:2005);
- сулфитредуциращи клостридии в 0.1 g от продукта (ISO 15213:2003);
- спори на микроскопични плесени, CFU/g (БДС ISO 6611:2006);
- дрожди, CFU/g (БДС ISO 6611:2006);

16. Обработка на резултатите

Данните от трикратно повторените експерименти са обработени с помощта на програмните продукти MS Office Excel 2013, като са използвани статистически функции за определяне на стандартното отклонение и максималната грешка на оценката при нива на значимост $\alpha < 0,05$.

Резултати и обсъждане

Характеризирането на новоизолирани щамове започна с оценка за чистотата на културата, макроскопски и микроскопски морфологичен контрол.

При култивиране върху хранителна среда MRS-агар изолираният щам формира дребни, млечнобели колонии с изпъкнала лещовидна форма, които лесно се отделят от средата.

Изолираният щам представлява Грам-положителни (Гр (+)), неспорообразуващи пръчици.

След охарактеризиране по основните морфологични критерии, изследваният щам е подложен на определяне на биохимичния му профил със системата за бърза идентификация API 50 CHL (Biomerieux, France), като е определена способността му да усвоява 49 въглеродни източника, включени в системата.

Въз основа на проведените изследвания с API 50 CHL китовете изолираният щам е отнесен към вида *Lactobacillus paracasei*.

Секвениране на гена за 16S рРНК

За пълната видова идентификация на изследвания щам е използван генетичен метод за генотипиране - секвениране на гена за 16S рРНК. Резултатите от секвенционния анализ на 16S рДНК отнасят МКБ 7 към вида *Lactobacillus paracasei*.

Характеристика на пробиотичния потенциал на изолирания щам лактобацили

Антимикробна активност на щам *Lactobacillus paracasei* 7 спрямо патогенни и сапрофитни микроорганизми

В серия от опити е изследвана антимикробната активност на *Lactobacillus paracasei* 7 спрямо патогенни и сапрофитни микроорганизми по метода на дифузия в агар (Табл. 1).

Таблица 1. Антимикробна активност на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7 спрямо патогенни бактерии на 24h. $d_{ямка}=7mm$. Концентрацията на лактобацилите е $10^{11} - 10^{12} CFU/cm^3$.

„-“ – не е установено потискане на растежа на патогенните микроорганизми от лактобацилите. КТ – културална течност; БСН – безклетъчна супернатанта; НБСН – неутрализирана безклетъчна супернатанта

Тест-МО	Щам: <i>Lacticaseibacillus paracasei</i> 7		
	КТ	БСН	НБСН
<i>Escherichia coli</i> ATCC 25922, $2 \times 10^{10} cfu/cm^3$	14,83 ± 0,12	12,22 ± 0,17	-
<i>Escherichia coli</i> ATCC 8739, $2 \times 10^{10} cfu/cm^3$	13,91 ± 0,19	10,05 ± 0,13	-
<i>Staph. aureus</i> ATCC 25093, $1 \times 10^9 cfu/cm^3$	23,30 ± 0,25	12,93 ± 0,24	-
<i>Staph. aureus</i> ATCC 6538P, $1 \times 10^{10} cfu/cm^3$	14,26 ± 0,36	12,54 ± 0,40	-
<i>Salmonella abony</i> NTCC 6017, $1,5 \times 10^{10} cfu/cm^3$	11,55 ± 0,28	10,60 ± 0,49	-
<i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212, $1 \times 10^{10} cfu/cm^3$	17,72 ± 0,26	10,39 ± 0,23	-
<i>Ps. aeruginosa</i> NBIMCC 1390, $2 \times 10^{10} cfu/cm^3$	14,66 ± 0,33	11,24 ± 0,47	-
<i>Bacillus subtilis</i> ATCC 6633, $8 \times 10^{10} cfu/cm^3$	15,44 ± 0,40	10,69 ± 0,39	-
<i>Bacillus cereus</i> ATCC 14579, $1,8 \times 10^{10} cfu/cm^3$	17,43 ± 0,34	11,00 ± 0,00	-
<i>Sacch. cerevisiae</i> ATCC 9763, $1 \times 10^7 cfu/cm^3$	-	-	-
<i>Candida utilis</i> ATCC 9950, $1 \times 10^9 cfu/cm^3$	-	-	-
<i>Mucor luteus</i> ATCC 28932, $4 \times 10^6 cfu/cm^3$	10,31 ± 0,22	10,17 ± 0,24	9,83 ± 0,23
<i>Rhizopus oryzae</i> ATCC 56536, $1 \times 10^7 cfu/cm^3$	10,33 ± 0,47	10,00 ± 0,00	9,67 ± 0,24
<i>Aspergillus niger</i> ATCC 16888, $5,6 \times 10^6 cfu/cm^3$	11,52 ± 0,29	9,50 ± 0,24	9,31 ± 0,26
<i>Aspergillus flavus</i> ATCC 9643, $2,3 \times 10^7 cfu/cm^3$	9,39 ± 0,36	-	-
<i>Penicillium chrysogenum</i> ATCC 10106, $6 \times 10^6 cfu/cm^3$	9,49 ± 0,25	-	-
<i>Fusarium moniliforme</i> ATCC 10052, $1 \times 10^7 cfu/cm^3$	10,33 ± 0,45	9,39 ± 0,38	8,17 ± 0,24

За целта се използва културална течност (КТ), получена след 24-часово култивиране на среда LAPTg10-бульон, за да се определи инхибиращия ефект на клетките на щамове върху тест-микроорганизмите; безклетъчна супернатанта (БСН) без корекция на рН (с кисело рН), за да се определи инхибиращото влияние на синтезираните и натрупани в средата млечна и други ораганични киселини от лактобацилите върху растежа и развитието на сапрофитните микроорганизми. Паралелно е отчетена активността на неутрализираната до рН=6,5 безклетъчна супернатанта (НБСН), за да бъде елиминиран инхибиращия ефект на продуцираните от лактобацилите млечна и други органични киселини и за да се изследва качествено способността на изследвания щам лактобацили да продуцират и други вещества с антимикробен характер, които да потискат патогените.

Lacticaseibacillus paracasei 7 показва ясно изразена висока антимикробна активност върху растежа на патогенните бактерии, включени в изследването. Значимо е инхибиращото действие на щамата върху растежа и развитието на представителите от род *Bacillus* и плесенните гъби с изключение на *Aspergillus flavus*, *Penicillium chrysogenum* и дрождите (Табл. 1).

Антибиотична устойчивост на *Lacticaseibacillus paracasei* 7

За целта са изследвани 21 антибиотика с различен механизъм на действие от основните групи, използвани в медицинската практика, и е тествана чувствителността на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7 към тях. Получените резултати от проведените изследвания по агар дифузионния метод на Bauer et al., 1966 за 24 h са обобщени в Табл. 2.

Lacticaseibacillus paracasei 7 е устойчив към по-голямата част от антибиотичите, включени в настоящото изследване. Изследваният щам показва резистентност към групата антибиотици, инхибиращи синтеза на клетъчните стени и синтеза на ДНК и/или на клетъчното делене с изключение на новобиоцин и цефуроксим, и резистентност към по-малко от антибиотичите инхибиращи белтъчния синтез, с изключение на тобрамицин и амикацин (Табл. 2).

Таблица 2. Антибиотична резистентност на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7

#	Механизъм на действие	Антибиотик	Концентрация	<i>L. paracasei</i> 7
1	Инхибитор на синтеза на клетъчните стени	Penicillin	P	10 Е/диск
2		Bacitracin	m	0,07 Е/диск
3		Ampicillin	A	10 µg/диск
4		Oxacillin	O	1 µg/диск
5		Vancomycin	V	30 µg/диск
6	Инхибитор на белтъчния синтез	Tetracycline	T	30 µg/диск
7		Doxycycline	D	30 µg/диск
8		Gentamicin	G	10 µg/диск
9		Tobramycin	Tb	10 µg/диск
10		Amikacin	Am	30 µg/диск
11		Lincomycin	L	15 µg/диск
12		Clarithromycin	Clr	15 µg/диск
13		Chloramphenicol	C	30 µg/диск
14		Erythromycin	E	15 µg/диск
15	Инхибитор на синтеза на ДНК и/или на клетъчното делене	Novobiocin	Nb	5 µg/диск
16		Nalidixic acid	Nx	30 µg/диск
17		Rifampin	R	5 µg/диск
18		Norfloxacin	Nor	10 µg/диск
19		Ciprofloxacin	Cr	5 µg/диск
20		Cefuroxime	Cx	30 µg/диск
21		Sulfamethoxazole Trimethoprim	ST	23,75 / 1,25 µg/диск

При $d < 8 mm$ – R, при $8 < d < 16 mm$ – SR, при $d > 16 mm$ – S.

Изследване на амилолитична активност

Важно е да се знаят възможностите на лактобацилите да разграждат полизахариди в т.ч нишесте, тъй като те са основни субстрати в комплексните хранителни среди. Във връзка с това е изследвано наличието на амилолитична активност на селектирания щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7 по метода на дифузия в агар (Табл. 3). Изследваният щам млечнокисели бактерии проявява слаба амилолитична активност.

Таблица 3. Амилолитична активност на *Lacticaseibacillus paracasei* 7, $d_{\text{ямка}} = 6 \text{ mm}$. Концентрацията на лактобацилите е 10^{12} CFU/cm^3

Щам МКБ	Амилолитична активност
<i>L. paracasei</i> 7	$10,17 \pm 0,24$

Изследване на протеолитична активност на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7

Проведено е изследване за определяне на наличието на протеолитична активност на *Lacticaseibacillus paracasei* 7 по метода на дифузия в агар (Табл. 4).

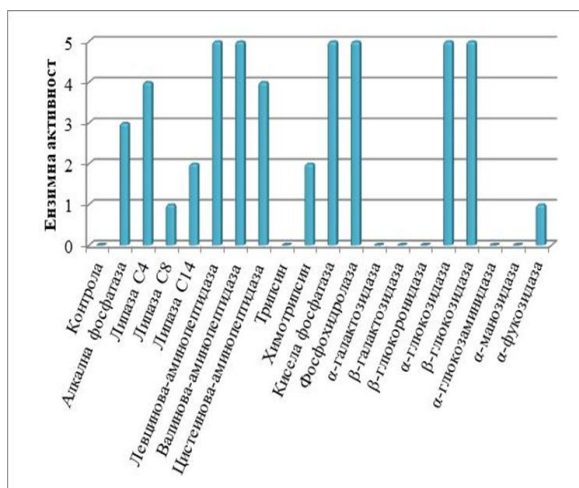
Таблица 4. Протеолитична активност на *Lacticaseibacillus paracasei* 7, $d_{\text{ямка}} = 6 \text{ mm}$. КТ (културална течност), БСН (безклетъчна супернатанта) и КСФР (клетъчна суспензия във физиологичен разтвор). Концентрацията на лактобацилите е $10^{12} - 10^{13} \text{ CFU/cm}^3$.

Щам МКБ	Протеолитична активност	
	КТ	
	БСН	
	КСФР	
<i>L. paracasei</i> 7		$12,67 \pm 0,47$
		$14,50 \pm 0,24$
		$16,33 \pm 0,47$

Наблюдаваната протеолиза се дължи, както на продуцирането на индуцируеми протеолитични ензими от клетките на щама, така и на киселинна хидролиза, резултат от продуцираните от щамовете млечна, оцетна и други органични киселини.

Определяне на ензимния профил на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7

Проведено е изследване по определяне на ензимния профил на *Lacticaseibacillus paracasei* 7 с помощта на кит системата API ZYM (Фиг. 1).



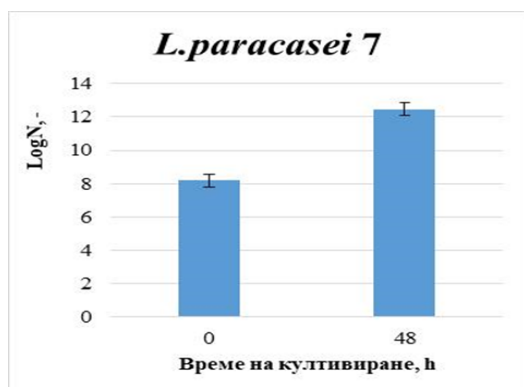
Фиг. 1. Ензимен профил на *Lacticaseibacillus paracasei* 7.

* ензимната активност се определя по цветна скала от 0 (липса на ензимна активност) до 5 (максимална ензимна активност).

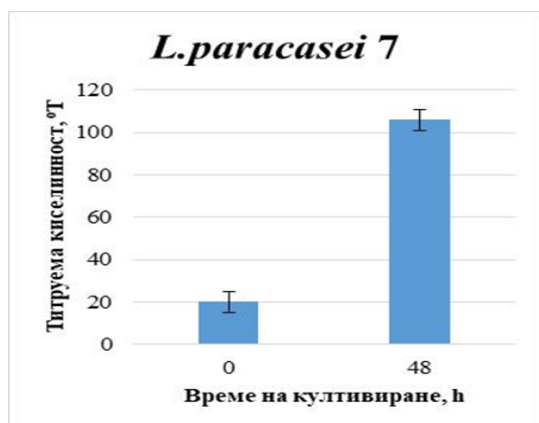
Lacticaseibacillus paracasei 7 притежава следните ензимни активности: алкална фосфатаза, липаза С4, липаза С8, липаза С14, левцинова ариламидаза, валинова ариламидаза, цистеинова ариламидаза, химотрипсин, кисела фосфатаза, фосфохидролаза, α-глюкозидаза, β-глюкозидаза и α-фукозидаза (Фиг. 1).

Периодично култивиране на щам *Lacticaseibacillus paracasei* 7 статично в колби на обезмаслено мляко

Култури на *Lacticaseibacillus paracasei* се използват като съставки на пробиотици и стартерни култури за ферментирани храни, под формата на монокултури или в комбинация с други пробиотични лактобацили. Един от критериите за подбор е тези щамове да се развиват добре в използваните за промишлено приложение ферментационни среди и да натрупват висока концентрация на жизнеспособни клетки. Поради това е осъществено периодично култивиране на *Lacticaseibacillus paracasei* 7, като са определени концентрацията на живите клетки и изменението на титруемата киселинност на средата. Резултатите от тези експериментални изследвания са отразени на Фиг. 2.



Фиг. 2а. Изменение на концентрация на жизнеспособни клетки на ферментиращия концентрат от *Lacticaseibacillus paracasei* 7



Фиг. 2б. Изменение на титруемата киселинност на ферментиращия концентрат от *Lacticaseibacillus paracasei* 7

Lacticaseibacillus paracasei 7 при статично развитие за 48 h натрупва над 10^{12} cfu/cm³ живи активни клетки (Фиг. 2а), като за това време титруемата киселинност на средата достига 108°Т (Фиг. 2б).

Сублимационно сушене

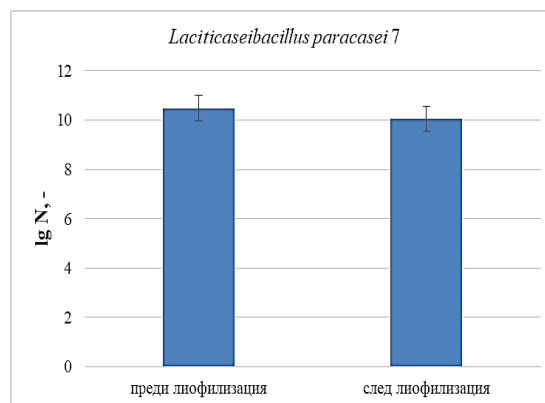
След приключване на ферментационния процес биомасата е имобилизирана в хидроколоидна матрица. След замразяване до температура -40°С се подлага на сублимация. Определен е микробиологичният статус на получения лиофилизат. Резултатите от тези изследвания са отразени на Табл. 5 и Фиг. 3.

След процеса на лиофилизация се наблюдава незначителна редукция на броя на активните клетки от 10,85 LogN до 10,00 LogN, което съответства на висок процент преживяемост - 93,39 %. Това на свой ред сочи, че щамът проявява висока устойчивост на процеса на лиофилизация и освен това състава на криопротекторната среда и режима на сублимация са оптимални за изследвания щам (Фиг. 3 и Табл. 5). Високият процент преживяемост

показва, че щамът е ксероустойчив и в малка степен се влияе от условията на сублимационното сушене. Устойчивостта на щамата към уреждащите фактори при сублимационното сушене го прави ценен за производствени цели, тъй като не всички млечнокисели бактерии показват такава висока преживяемост и устойчивост при производствените процеси.

таблица 5. Микробиологичен статус на лиофилизата на *Lacticaseibacillus paracasei* 7

Вид на изследваните патогенни микроорганизми	Норма по БДС	Брой по анализ
1.Общ брой мезофилни аеробни и факултативно анаеробни бактерии	Не повече от 800	Под 10
2. <i>Escherichia coli</i> в 0.1 g от продукта	Да не се установяват	Не се установяват
3.Сулфитредуциращи клостридии в 0.1 g от продукта	Да не се установяват	Не се установяват
4. <i>Salmonella</i> sp. в 25.0 g от продукта	Да не се установяват	Не се установяват
5. Коагулазоположителни стафилококи в 1.0 g от продукта	Да не се установяват	Не се установяват
6. Спори на микроскопични плесени, CFU/g	Не повече от 100	Не се установяват
7. Дрожди, CFU/g	Не повече от 100	Не се установяват



Фиг. 3. Преживяемост на *Lacticaseibacillus paracasei* 7 след процеса на сублимационно сушене

Заклучение

Чрез класически и молекулярно-таксономични методи МКБ 7 е идентифициран като представител на вида *Lacticaseibacillus paracasei*. *Lacticaseibacillus paracasei* 7 проявява висока антимикробна активност върху растежа на патогенните микроорганизми:

Escherichia coli, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella abony*, *Enterococcus faecalis*, *Psudomonas aeruginosa*. При *Lacticaseibacillus paracasei* 7 се наблюдава ясно изразена антимикробна активност върху растежа на сапрофитните микроорганизми - бактерии: *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Sacch. cerevisiae*, *Candida utilis*, *Mucor luteus*, *Rhizopus oryzae*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium moniliforme*, с изключение на *Aspergillus niger*, *Penicillium chrysogenum* и дрождите, включени в изследването. Чрез периодичен ферментационен процес с *Lacticaseibacillus paracasei* 7 е получен концентрат с високо съдържание на жизнеспособни клетки - над 10^{12} cfu/cm³. От него чрез сублимационно сушене е получен лиофилен препарат с високо съдържание на жизнеспособни клетки (10^{12} cfu/g), което се запазва в процеса на съхранение при температура $4\pm 2^\circ\text{C}$.

Литература

1. Alfred, K., Parreira, V.R., Goodridge, L., Farber, J.M. (2021) Current and Future Perspectives on the Role of Probiotics, Prebiotics, and Synbiotics in Controlling Pathogenic Cronobacter Spp. in Infants, *Frontiers in Microbiology*, Volume 12, DOI=10.3389/fmicb.2021.755083
2. Bauer, A.W., Kirby, W.M., Sherris, J.C., Turck, M. Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method. *Am J Clin Pathol.* 1966 Apr;45(4):493-6. .
3. Bengoa, A.A., Iraporda, C., Garrote, G.L., Abraham, A.G., Kefir micro-organisms: their role in grain assembly and health properties of fermented milk. *J Appl Microbiol.* 2019 Mar;126(3):686-700. doi: 10.1111/jam.14107.
4. Böger, D., Kottmann, P., Decker, R. (2018) "Parent brands' influence on co-brand's perception: a model-based approach", *Journal of Product & Brand Management*, Vol. 27 No. 5, pp. 514-522. <https://doi.org/10.1108/JPBM-08-2017-1555>
5. da Cruz Rodrigues, V.C., Salvino da Silva, L.G., Moreira Simabuco, F., Venema, K., Costa Antunes, A.E. (2019) Survival, metabolic status and cellular morphology of probiotics in dairy products and dietary supplement after simulated digestion. *J Funct. Foods*, 55, 126-134. <https://doi.org/10.5897/AJFS2018.1725>
6. Iranmanesh, P., Frossard, J.L., Mugnier-Konrad, B., Morel, P., Majno, P., Nguyen-Tang, T., Berney, T., Mentha, G., Toso, C. (2014) Initial cholecystectomy vs sequential common duct endoscopic assessment and subsequent cholecystectomy for suspected gallstone migration: a randomized clinical trial. *JAMA.* Jul;312(2):137-44. doi: 10.1001/jama.2014.7587.
7. Kim, J.S., Lee, J.Y., Yang, J.W., Lee, K.H., Effenberger, M., Szpirt, W., Kronbichler, A., Shin, J.I. (2021) Immunopathogenesis and treatment of cytokine storm in COVID-19. *Theranostics.* 1;11(1):316-329. doi: 10.7150/thno.49713.
8. Li, C., Zhihua, N., Meijuan, Z., Suyue, L., Wang, M., Xixi, G., Haiqiang, L., Hongtao, T., Rajesh, J., Lim, S.M. (2014) Antimutagenicity activity of the putative probiotic strain *Lactobacillus paracasei* subsp. *tolerans* JG22 isolated from pepper leaves Jangajji, *Food science and biotechnology*, •Springer
9. Li, C., Zhihua, N., Meijuan, Z., Suyue, L., Miaoshu, W., Xixi, G., Haiqiang, L., Hongtao, T., (2020) Probiotics, prebiotics, and synbiotics regulate the intestinal microbiota differentially and restore the relative abundance of specific gut microorganisms, *Journal of Dairy Science*, Volume 103, Issue 7, Pages 5816-5829, ISSN 0022-0302, <https://doi.org/10.3168/jds.2019-18003>.
10. Mathur, S., Singh, R. (2005) Antibiotic resistance in food lactic acid bacteria--a review. *Int J Food Microbiol.* 105(3):281-95. doi: 10.1016/j.ijfoodmicro.2005.03.008.
11. Nowak, D.J., Hirabayashi, S., Bodine, A., Greenfield, E. (2014) Tree and forest effects on air quality and human health in the United States. *Environ Pollut.* 193:119-129. doi: 10.1016/j.envpol.2014.05.028.
12. Tarrah, A., Vinicius da Silva, D., de Castilhos, J., Pakroo, S., Wilson, J.F., Luchese, R., Guerra, A., Rossi, R., Ziegler, D., Giacomini, V. (2019) Probiotic potential and biofilm inhibitory activity of *Lactobacillus casei* group strains isolated from infant feces, *Journal of Functional Foods*, Volume 54, Pages 489-497, ISSN 1756-4646, <https://doi.org/10.1016/j.jff.2019.02.004>.
13. Terpou, A., Bekatorou, A., Bosnea, L., Kanellaki, M., Ganatsios, V., Koutinas, A.A. (2018) Wheat bran as prebiotic cell immobilisation carrier for industrial functional Feta-type cheese making: Chemical, microbial and sensory evaluation, *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, Volume 13, Pages 75-83, <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2017.11.010>.
14. Victor-Aduloju, A.T., Anyamene, C., Ogbu, K. N., Ishiwu, C.N. (2018) Isolation and identification of probiotic *Lactobacillus* species from traditional drink kunun-zaki fortified with paddy rice and sweet potatoes, *AJFS*, Vol.12(9), pp. 230-237

Илиян Добрев, PhD, Университет по хранителни технологии, гр. Пловдив, iliyan_dobrev@uft-plovdiv.bg

Богдан Горанов, PhD, Университет по хранителни технологии, гр. Пловдив, b_goranov@uft-plovdiv.bg



СРАВНЯВАНЕ И ОЦЕНКА НА ПОЛЯРНИ РАЗТВОРИТЕЛИ

Наталья Ангелова, Александър Димитров, Красимира Маринова, Йордан Денев,
Йорданка Ташева

COMPARISON AND EVALUATION OF POLAR SOLVENTS

Natalia Angelova, Alexander Dimitrov, Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: *Automobile and public transport are major sources of carbon monoxide (CO), nitrogen oxides (NOx), particulate matter (soot) and non-methane volatile organic compounds (NMVOCs).*

As a result of emissions of these components contained in automobile exhaust gases, especially in large cities, people are beginning to suffer from a number of diseases.

Key words: extraction, diesel fuel, polar solvents, sulphur

Въведение

Замърсявания, като сярата в дизеловото гориво водят не само до замърсяване на въздуха, но те също така представляват отрова за каталитичните конвертори, уловителите на сажди и на други технологии за контрол на вредните емисии. През 2003 година Европейският парламент прие директива 2003/17/ЕС, която поставя ограничение върху съдържанието на сярата в дизеловите горива от 10 ppm, влизащо в сила от 01.01.2009 година [1]. В РБългария съгласно ПМС 223/23.09.2008, изискванията за съдържание на сярата в дизеловите горива от 01.01.2009 година е 10 ppm, а за газбълб за промишлени и комунални цели – 0,2%, като от 2010 година изискването за този показател е под 0,1%.

Директивите на ЕС ограничаващи производството на горива с максимално съдържание на сярата от 10 mg/kg налагат на производителите на автомобили да постигнат значителен, допълнителен прогрес в посока подобряване на конструкцията на двигателите в превозните средства. Потенциалният принос на горива с максимално съдържание на арени под 11% е в посока постигане целта на Европейската Общност от 120 g/kg за средна емисия на CO₂ [2].

Намаляване на съдържанието на сярата в автомобилните горива до свръхниски нива от порядъка на 10 ppm играе ключова роля за значително понижаване на нивото на вредните емисии. Съдържанието на висок процент арени (особено би- и полициклични) в

дизеловите горива също е нежелателно поради ниското им цетаново число. Освен това при изгарянето на полицикличните арени се получават продукти, които имат канцерогенно действие върху човешкия организъм.

Най-общо технологиите за получаване на дизелово гориво със свръхниско съдържание на сярата могат да се класифицират по следния начин: хидроочистване, хидрокрекинг, биологично десулфуриране, адсорбционно десулфуриране, екстракционно десулфуриране, екстракция с йонни течности, окислителна десулфуризация и други..

Постигането на тези свръхниски нива на сярата в дизеловите горива представлява голямо предизвикателство за съвременното нефтопреработване.

При екстракцията на нефтените суровини отстраняването на серните съединения от нефтопродуктите става чрез екстракция с подходящи разтворители до получаването на дизелови горива с ниско съдържание на арени и серни съединения. Предварителните експерименти показват, че тази технология радикално може да намали разходите на дизелната десулфуризация. Американски изследователи убедително доказват, че техните пилотни тестове потвърждават предварителните лабораторни експерименти, показващи, че екстракционната технология би могла радикално да намали разходите на дизелната десулфуризация. Те съобщават, че в резултат на проведените пилотни изпитания за обезсерване на газбълб сярата се понижава до 12 ppm в продукта..

Вследствие непрекъснатите пилотни изпитания и успешните резултати американска рафинерия е планирала построяването на промишлена инсталация за екстракционно десулфуриране [3].

Процесът на десулфуризация чрез екстракция не изисква водород, работи при атмосферно налягане, сравнително ниска температура и без допълнителни съоръжения. Тъй като се използва значително по-малко енергия от хидроочистващите инсталации, това води до драстично намаляване на емисиите от CO_2 и от NO_x в атмосферата [4].

В тази връзка е и настоящата работа, а именно сравняване и оценка ефективността на различни полярни разтворители на база на разпределението на определени въглеводороди след лабораторно екстракционно очистване на среднодестилатна суровина.

Експериментална част

Трябва да се отбележи, че дизеловата фракция е производство на „Българска петролна рафинерия“ ЕООД- гр. София и с цел установяване на ефективността на различни полярни разтворители беше подложена на лабораторна течностна екстракция по методика, описана в [5, 6].

Като полярни разтворители бяха подбрани следните: МЕГ, ДЕГ, ДМФА, и фурфурал. Изборът на разтворители се основаваше на условията суровинната и съответните разтворители да притежават критична температура на разтваряне с 10-15 °С по-ниска от температурата на провеждане на отделните екстракционни процеси, промишлено приложение и себестойност на отделните процеси и не на последно място предходни изследвания на авторите.

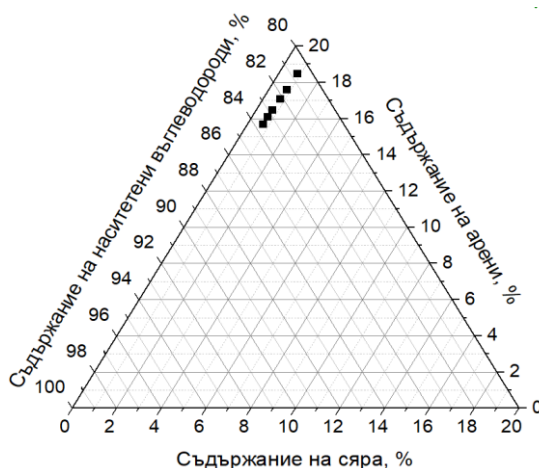
Въз основа на представените експериментални данни за екстракционното очистване на изследваната от нас суровина се доказва, че така подбраните селективни разтворители отделят успешно серните съединения от среднодестилатните фракции, както и спомагат за намаляването на количеството на ареновите въглеводороди. Данните от отделните експерименти показват, че всички избрани от нас разтворители са най-ефективни при съотношение: суровина:селективен разтворител = 1:2, и температури близки до критичните температури на разтваряне на отделните системи.

Установи се, че колкото е по-голямо процентното съдържание на серните съединения в

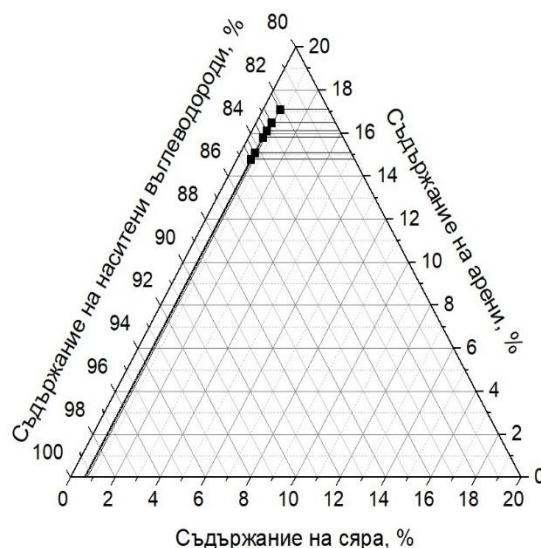
изходната суровина, толкова по-голямо е процентното намаление на тези съединения в получените рафинати.

Видно е, че с доближаване на температурата на процеса, до критичната температура на разтваряне на отделните системи, прави по-ефективен процеса на отделяне на серните съединения от среднодестилатните фракции.

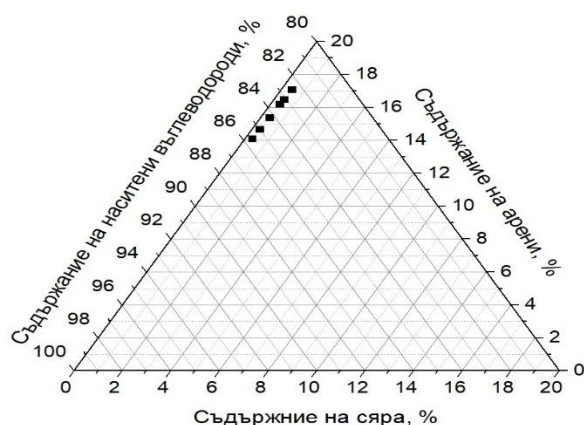
Експерименталните данни показват, че увеличаването на количеството на разтворителя също води до повишаване на извличането на серните и аренови въглеводороди. На следващите фигури са представени експериментални резултати от разпределението



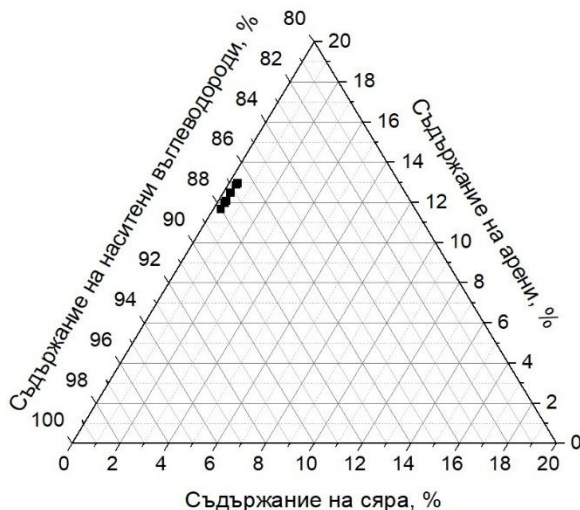
Фиг.1. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с МЕГ, съотношение изследвана суровина: МЕГ= 1:1



Фиг.2. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с МЕГ, съотношение изследвана суровина: МЕГ= 1:2



Фиг.3. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с ДЕГ, съотношение изследвана суровина: ДЕГ= 1:1

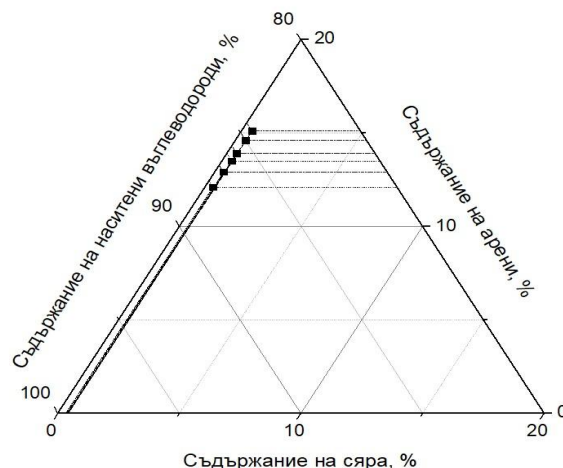


Фиг.4. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с ДЕГ, съотношение изследвана суровина: ДЕГ= 1:2

Представените фигури потвърждават не само получените експериментални резултати от екстракционното почистване на избрана от нас среднодестилатна суровина, но и данните, получени от други автори и представени в литературата. От представените фигури е видно, че по-ефективен разтворител се явява ДЕГ и то в съотношение 1:2.

Изследванията ни продължиха с сравняване и оценка на разтворителите фурфурал и ДМФА, които както е известно се използват, като разтворители за почистване от нежелани компоненти от маслени компоненти. На следващите фигури са представени получените резултати от разпределението на отделните компоненти в рафинати, получени при екстракция

в лабораторни условия при съотношение среднодестилатна суровина:разтворител = 1:1 и 1:2.

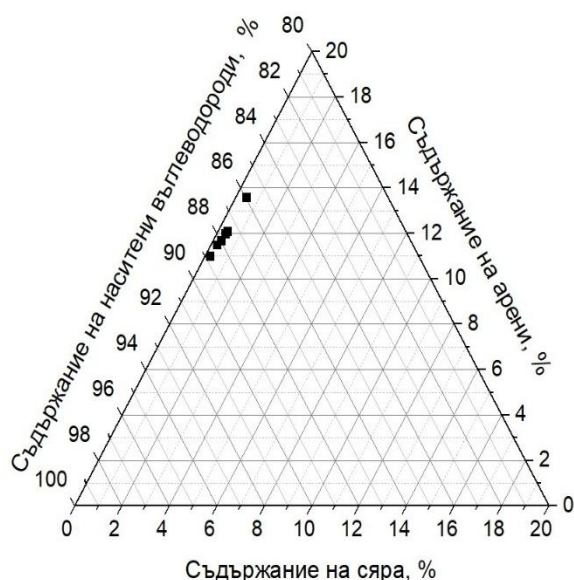


Фиг.5. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с ДМФА, съотношение изследвана суровина: ДМФА= 1:1

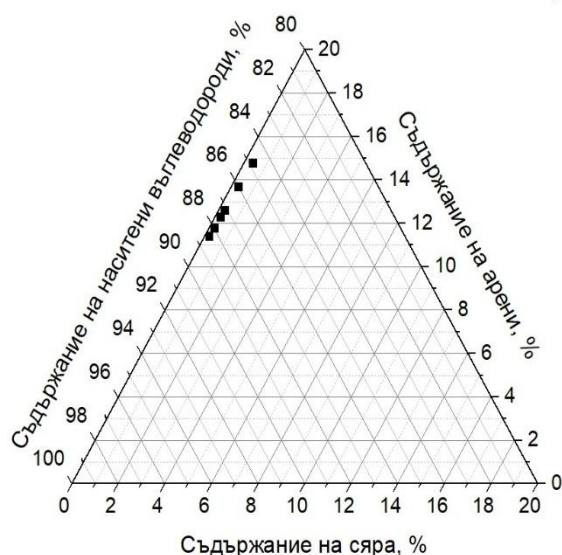


Фиг.6. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с ДМФА, съотношение изследвана суровина: ДМФА= 1:2

От фиг. 5 и фиг. 6 се установява, че очевидно има наличие на ефект на заприцелване, който се явява, като характеристика на подбраните от нас условия за обработване на суровината и достигане на равновесно състояние в разпределението на концентрацията на серните съединения и ароматни въглеводороди в обработваната от нас суровина и тази в подбрани от нас разтворители. Установените експериментално равновесни състояния удовлетворяват практическите нужди, защото са достигнати изискванията на ЕС за съдържание на сяра и ароматни въглеводороди в изследваната от нас среднодестилатна фракция.



Фиг.7. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с фурфурал, съотношение изследвана суровина: фурфурал= 1:1



Фиг.8. Разпределение на отделните компоненти в рафинат, получен при екстракция с фурфурал, съотношение изследвана суровина: фурфурал= 1:2

Проведените изследвания по отношение на разпределението на отделните въглеводороди в рафинатите, получени от течностни екстракционни процеси в лабораторни процеси доказват възможността за получаване на дизелови компоненти с облекчен състав не само по отношение на серните съединения, но и по

отношение на ароматните въглеводороди, както би, така и полициклични.

Заклучение

От представените резултати по отношение на сравнение и оценяване на подбраните от нас разтворители може да отбележи, че най-добри резултати се получават при използване на разтворител ДМФА, селективен също така е фурфурала, а най-лошо поведение на разтваряне показва МEG, ДЕГ заема междинно положение.

Литература

1. Babich J., Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel 82 (2003),607.
2. Corro G., Sulfur impact on diesel emission control—a review, React. Kinet.Catal. Lett. 75 (2002), 89.
- 3.Cooper B., K. Knudsen, Ultra deep desulfurization of diesel: how an understanding of the underlying kinetics can reduce investment costs, in:Book Chapter-10 in, Practical Advances in Petroleum Processing, (2006), p. 297.
- 4.MubicM.,K.Sertiæ,Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compound from Petroleum Fractions, Chem. Biochem. Eng., 27 (1), (2013), p.101.
- 5.Patil M., Y. Bhattacharyulu, S.Kulkarni, Desulphurization of hydrocarbon liquid fuels by adsorption, Journal of Engineering Research and Studies, JERS, vol.II, (2011), p.181.
- 6.Serhiy P., Application of non catalytic oxidative desulphurization process for obtaining diesel fuels with improved lubricity, Chemistry and chemical Technology vol. 6, 2, (2012), p.68 .

Наталья Ангелова,
Александър Димитров,
Красимира Маринова,
Йордан Денев,
Йорданка Ташева
Бургаски Държавен Университет
Кат. ЕООС, ТТТМ, Химични технологии
Адрес бул. Якимов 1, гр. Бургас

e-mail:ytasheva523@gmail.com



ВЛИЯНИЕ НА ПОВЪРХНОСТНОТО НАПРЕЖЕНИЕ ВЪРХУ РАЗХОДА НА ГОРИВО В СЪВРЕМЕННИТЕ АВТОМОБИЛИ

Наталья Ангелова, Красимира Маринова, Йордан Денев, Йорданка Ташева

INFLUENCE OF SURFACE TENSION ON FUEL CONSUMPTION IN MODERN CARS

Natalya Angelova, Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: In recent years, rapid growth in population, industrialization and transportation have led to a high demand of energy throughout the world. The major portion of the energy demand is met with fossil-based fuels, such as petroleum, coal and natural gas. Among them, diesel is widely used in the transportation, agriculture, construction and power generation sectors due to the higher thermal efficiency of diesel engines compared to petrol engines. However, the rapid depletion rate of petroleum based fuels as well as the environmental degradation due to vehicular pollution directly affects the stable global ecosystem. To circumvent these issues, researchers have been looking for an alternative fuel that can reduce the dependence on petroleum-based fuels. Biodiesel – a renewable, biodegradable and non-toxic fuel – is one of the best candidates that can replace conventional petrodiesel to strive towards sustainability. It is a mixture of alkyl esters of long-chain fatty acids produced by transesterification reaction of vegetable oils or animal fats.

Key words: diesel fuel, biodiesel, surface tension, cars

Въведение

Известно е, че горивата с по-ниска плътност, вискозитет и повърхностно напрежение в сравнение с дизеловото гориво показват по-малък среден размер на капчиците, което може да насърчи по-ранното впръскване на горивото и по-доброто разпръскване в дизеловите двигатели. Автори съобщават, че горенето, емисиите и производителността на двигателя са пряко свързани с разпръскването на спрея и смесването на горивото с въздух [1]. Следователно, характеристиките на разпръскването се подобряват благодарение на фиността на разпръскването, което намалява забавянето на запалването на горивото [2]. Забавянето на запалването е силно повлияно от първоначално изпарената фракция на горивото. Следователно, забавянето на запалването се увеличава с повишаване на температурата на кипене, тъй като за изпаряване на първоначалната фракция на горивото е необходимо повече време. Забавянето на запалването, обаче може да се контролира от други променливи, като цетаново число [3], температура на сместа, пари и концентрация на кислород [4]. Удължените забавяния на запалването позволяват намаляване на образуването на твърди частици (PM), тъй

като е налично повече време за предварително смесване [5]. Намаляването на емисиите на PM може да се дължи на по-пълно изгаряне на горивото [6]. Освен това, когато се работи с дизелово гориво, е съобщено, че емисиите на NOx могат да бъдат значително намалени чрез прилагане на ранно време за впръскване [3]. Лошо хомогенизираните горива водят струята да се превърне в остра пара, вместо в спрей, съставен от малки капчици, което води до лошо горене, което произвежда черен дим и емисии на замърсители [7] и PM [8]. Лошо хомогенизираните горива също така насърчават развитието на натрупване на въглерод в горивната камера, което може да има вредни последици за двигателя [3]. Освен това, адекватното хомогенизиране повишава ефективността на двигателя [9].

При работа с горива, смесени с биодизел, е съобщено, че хомогенизирането се влошава със съотношението на смесване на биодизела поради увеличаването на вискозитета и повърхностното напрежение в сместа [9]. Въпреки това, според Di et al. [6], биодизела има по-високо съдържание на кислород от дизеловото гориво, което допринася за по-пълно изгаряне, особено за намаляване на емисиите на въгле-

водороди, СО, толуен и ксилен, като същевременно инхибира образуването на сажди и емисиите на РМ в дизеловите двигатели [5]. По подобен начин, различни кислородни добавки позволяват намаляване на емисиите на двигателя [7]. Освен това, в [8] се посочва, че както по-високото съдържание на кислород, така и адекватното атоизиране на спрея могат да намалят образуването на сажди. Въпреки това, биодизела отделя по-високи емисии на NOx от дизеловото гориво, което се дължи на повишеното ниво на кислород в горимите смеси и по-високата температура на горене.

Ефектите от използването на растителни масла в немодифицирани дизелови двигатели ще зависят до голяма степен от чувствителността на двигателя към впръскването на гориво и от характеристиките на горене на растителното масло. Съществуващите дизелови двигатели имат системи за впръскване на гориво, които са податливи на физикохимични промени. Според Agarwal et al., когато се използват SVO като гориво в немодифицирани дизелови двигатели, краткосрочните тестове показват добри резултати; дългосрочните тестове обаче показват по-високи емисии на твърди частици, както и проблеми, свързани с коксуване на впръскването, увеличаване на отлаганията в цилиндриите, залепване на пръстените и неизгоряло гориво в смазочното масло. Общоприето е, че физикохимичните свойства на горивото, като плътност, вискозитет и повърхностно напрежение, са най-влиятелните свойства на впръскването и атомизацията, свързани с качеството на запалването в компресионните двигатели [2], освен геометрията на инжекционната система [3]. Следователно, задълбоченото познаване на техните стойности в широк температурен диапазон е от основно значение за характеризиране на производителността на SVO като гориво.

Целта на проведените научни изследвания отразени в настоящата статия е да се проследи влиянието на повърхностното напрежение върху разхода на гориво на смеси от дизелово гориво и биодизел втора генерация и нискооктанов бензинов компонент.

С цел установяване влиянието на повърхностното напрежение върху разхода на среднодестилатни смеси, първоначално бяха подбрани следните суровини: газбъл за извънпътна и тракторна техника, биодизел втора генерация и нискооктанов компонент. Последните бяха охарактеризирани физикохимично. Резултатите са отразени в следващите таблици.

Таблица 1. Физикохимични характеристики на газбъл за извънпътна и тракторна техника

№	Показатели	Методи на изпитване	Стойност
1.	Плътност при 15 °C, kg/m ³	БДС EN ISO 3675	858.0
2.	Дестилационни х-ки 10 %, °C 75 %, °C	БДС EN ISO 3405	236 305
3.	Пламна т-ра със затв. тигел, °C	БДС EN ISO 2719	66
4.	Съдържание на сяра, mg/kg	БДС ISO 20846	200

Таблица 2. Физикохимична характеристика на дизелово гориво

Показатели	Метод на изпитване	стойност
Плътност при 15°C, g/cm ³	БДС EN ISO 3675	0.8334
Пламна температура, °C	БДС EN ISO 2719	64
Цетанов индекс	БДС EN ISO 4264	53
Кинематичен вискозитет при 40 °C, mm ² /s	БДС EN ISO 3104 + AC	2.88
Дестилационни характеристики, °C н. к., °C 10 %, °C 50 %, °C 90 %, °C 95 %, °C к. к., °C	БДС EN ISO 3405	180 204 244 324 346 350
Сяра, mg/kg	БДС EN ISO 20846	10,0
Вода, % (v/v)	БДС ISO 3733	Отсъствие
Механични примеси, %	Ст. на СИБ 2876	Отсъствие
Пепел, %	БДС EN ISO 6245	0.004
Гранична температура на филтруемост, °C	БДС EN 116	-10
Коксов остатък (на 10% от дестилацията), %	БДС EN ISO 10370	0.004
Съдържание на полициклени арили, %	БДС EN 12916	15,0

Таблица 3. Физикохимични характеристики на биодизел втора генерация

Показатели	Методи	Стойност
Органично описание	Визуален, сензорен	Външен вид: кафеникава, непрозрачна маслообразна течност с фина утайка (при стайна температура) Мирис: силен, неспецифичен за определен вид масло.
Масно-киселинен състав, %	БДС EN ISO 12966-1:2015	
Лауринова к-на		0.2
Миристинова к-на		0.9
Палмитинова к-на		25.8
Палмитоолеинова к-на		1.5
Стеаринова к-на		6.9
Олеинова к-на		37.4
Линолова к-на		24.3
Линоленова к-на		2.1
Арахидинова к-на		0.3
Ейкозенова к-на		0.4
Бехенова к-на		0.2
Съдържание на сяра, mg/kg	БДС EN ISO 20846:2020	31
Влага и онечиствания, mg/kg	ASTM D 6304:2020	1500
Йодно число, mgJ ₂ /100 g	БДС EN ISO 3961:2018 Прил. В	102
Киселинно число, mg/kg	БДС EN ISO 660:2018	9.4
Свободни мастни киселини (като олеинова), %	БДС EN ISO 660:2018 Изчисл. метод	4.7

Таблица 4. Физикохимични свойства на нискооктанов бензинов компонент

Показатели	Метод на изпитване	стойност
Дестилационни характеристики	БДС EN ISO 3405	
н.к., °C		50
10 %, (v/v), °C		70
20 %, (v/v), °C		78
30 %, (v/v), °C		83
40 %, (v/v), °C		88
50 %, (v/v), °C		92
60 %, (v/v), °C		97
70 %, (v/v), °C		102
80 %, (v/v), °C		108
90 %, (v/v), °C		117
к.к., °C		129
Съдържание на бензен, %	БДС EN12177+ AC 2003	0.6
Съдържание на сяра, mg/kg	БДС EN ISO 20846	23
Въглеродороден състав, %	ASTM D 1319	
-олефини		14.1
-арени		22.0
Плътност при 15 °C, g/cm ³	БДС EN ISO 3675	0.745
Налягане на наситени пари, kPa	ASTM D 323	51.6
Йодно число, gJ ₂ /100g	Ст на СИВ 2380	4.2
Октаново число, /RON/	БДС EN ISO 5163	87,4

Таблица 5. Процентно съотношение на отделните смеси

Компоненти	съотношение, %
СМЕС 1	
Дизелово гориво	83
Биодизел втора генерация	7
Нискооктанов бензинов компонент	5
Газбол за извънпътна и тракторна техника	5
СМЕС 2	
Дизелово гориво	79
Биодизел втора генерация	7
Нискооктанов бензинов компонент	7
Газбол за извънпътна и тракторна техника	7

СМЕС 3	
Дизелово гориво	73
Биодизел втора генерация	7
Нискооктанов бензинов компонент	10
Газбол за извънпътна и тракторна техника	10

Горивата, които се използват в двигателите с вътрешно горене трябва да обезпечават подходящи условия за протичане на нормален работен процес. По тази причина в стандартите се предвиждат граници за вариране на стойностите на експлоатационните и физикохимичните им показатели. В тях се включват всичките процеси, които протичат с горивата от момента на производството им до пълното им изразходване.

Известно е, че изпаремостта на горивата се определя от скоростта на преминаването им от течно в газообразно състояние. Количеството се оценява по кривата на фракционния състав, повърхностното напрежение, топлина на паробразуване, коефициент на дифузия на парите и други.

Повърхностното напрежение е важна характеристика за оценяване на разпръскването на горивото – големината на капчиците е право пропорционална на повърхностното напрежение. Между дестилационните характеристики, плътността и повърхностното напрежение съществува корелация. С утежняване на състава на горивото и увеличаване на неговата плътност е известно, че повърхностното напрежение нараства. Този показател се влияе също така от съдържанието на смоли, серни съединения и аренови въглеводороди, особено полициклични. Високото им съдържание допринася за високо повърхностно напрежение на границата гориво-въздух. От друга страна съгласно ЗЕВИ в дизеловите горива трябва да се съдържа до 7 % (vol./vol.) бодизелово гориво, а както е известно то е с по-висока плътност, както и химията на горене на последното се различава значително от конвекционалното дизелово гориво, но предимството на този компонент е нулевите емисии на серни съединения и намалени емисии на въглероден диоксид.

Въз основа на идеята на различни автори за добавяне на бензинова фракция в дизелово гориво с утежнен състав или по-висока температура на кипене, ние решихме да изследване повърхностното напрежение на горивни смеси

1,2 и 3, които са съставени от дизелово гориво, газбол за извънпътна и тракторна техника, биодизелово гориво втора генерация и нискооктанов бензинов компонент, производство на „Българска Петролна Рафинерия“ ЕООД – гр. София.

Повърхностното напрежение беше измерено по метода на Ребиндер за температурния интервал от 25 до 80 °C. Получените експериментални резултати са представени в таблици 6 и 7.

Таблица 6. Експериментално измерени повърхностни напрежения на изследваните суровини

t, °C	Повърхностно напрежение, mN/m		
	Дизелово гориво	Биодизел	Газбол
25	6.308	6.470	4.571
30	5.864	5.635	4.138
35	5.423	4.809	4.121
40	4.571	3.990	3.693
45	4.138	3.575	3.678
50	4.121	3.163	3.663
55	3.694	2.362	3.242
60	3.270	1.960	3.228
65	2.850	1.561	2.813
70	2.433	1.553	2.801
75	2.422	1.160	2.391
80	2.010	1.154	2.380

Таблица 7. Експериментално измерени повърхностни напрежения на изследваните смеси

t, °C	Повърхностно напрежение, mN/m		
	смес 1	смес 2	смес 3
25	4.067	4.490	3.254
30	3.647	3.642	2.822
35	3.227	3.223	2.810
40	3.213	3.209	2.797
45	3.205	2.795	2.387
50	2.787	2.783	2.376
55	2.774	2.770	2.366
60	2.367	2.364	2.355
65	2.357	2.353	2.344
70	1.955	2.343	1.945
75	1.946	1.943	1.936
80	1.550	1.935	1.927

Заклучение

Получените експериментални данните представени в настоящата работа за определяне на повърхностното напрежение и като характеристика за оценяване на влиянието на горивото за неговия разход потвърждават и напълно се покриват с проучените източници в литературата.

Литература

1. Лазаров И, *Дисертация ОНС „Доктор“*, ВАК – София, 2009.
2. Ташева, *Дисертация ОНС „Доктор“*, ВАК – София, 2006.
3. Babich J., Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* 82 (2003), 607.
4. Corro G., Sulfur impact on diesel emission control—a review, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002), 89.
5. Cooper B., K. Knudsen, Ultra deep desulfurization of diesel: how an understanding of the underlying kinetics can reduce investment costs, in: *Book Chapter-10 in, Practical Advances in Petroleum Processing*, (2006), p. 297.
6. Mubic M., K. Sertiæ, Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compound from

Petroleum Fractions, *Chem. Biochem. Eng.*, 27 (1), (2013), p.101.

7. Patil M., Y. Bhattacharyulu, S. Kulkarni, Desulphurization of hydrocarbon liquid fuels by adsorption, *Journal of Engineering Research and Studies, JERS*, vol. II, (2011), p.181.

8. Serhiy P., Application of non catalytic oxidative desulphurization process for obtaining diesel fuels with improved lubricity, *Chemistry and chemical Technology* vol. 6, 2, (2012), p.68 .

9. Петков П., Сл. Иванов, Д. Минков, Ат. Иванов, *Химмотология на нефтените горива*, ПССА-ООД, гр. София.

Наталья Ангелова,
Александър Димитров,
Красимира Маринова,
Йордан Денев,
Йорданка Ташева

Бургаски Държавен Университет
Кат. ЕООС, ТТТМ, Химични технологии
Адрес бул. Якимов 1, гр. Бургас

e-mail: ytasheva523@gmail.com



ИЗСЛЕДВАНЕ НА МОЛЕКУЛЯРНИТЕ СВОЙСТВА НА ПИРОЛА И НЕГОВИТЕ ПРОИЗВОДНИ ОТ НЕФТА И НЕФТОПРОДУКТИТЕ

Яна Колева, Елисавета Тодорова - Койнова, Йорданка Ташева

INVESTIGATION OF MOLECULAR PROPERTIES OF PYRROLE AND ITS DERIVATIVES FROM PETROLEUM AND PETROLEUM PRODUCTS

Yana Koleva, Elisaveta Todorova – Koynova, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: *Heterocycles are a significant class of natural compounds that are found in vitamins, hormones, alkaloids, and a variety of other natural products. In addition, they can be found in a wide range of biologically active substances. Most heterocycles are also used in combinatorial and supramolecular chemistry, as well as in medicine, agriculture, and industry. The present work is focused on the use of alternative methods to predict the risk assessment of the pyrrole and its derivatives from petroleum and petroleum products.*

Key words: pyrrole, derivatives, molecular properties, prediction, Molinspiration software

Introduction

There are three categories of heterocyclic compounds: those based on nitrogen, such as pyrazole, indole, imidazole, piperidine, and pyridine; those based on sulfur, such as thiazole, thiadiazole, and thiophene; and those based on oxygen, such as benzofuran, oxazolidine, and pyran [1-3]. In addition to being a common component of many natural products, functional materials, ligands, and catalysts, heterocyclic compounds with nitrogen, oxygen, and sulfur atoms are also used as versatile building blocks in the synthesis of organic compounds [4, 5]. They are utilized at practically every stage of the numerous metabolic processes required to maintain life, playing a crucial role in the metabolism of all living things. Their popularity can be attributed in part to the wide variety of interactions that these structures are involved in, which are made possible by the physicochemical characteristics of their heteroatoms, which can behave as either acids or bases depending on the pH of their surroundings [6, 7]. These molecules are necessary for the synthesis of chlorophyll in plants, and the chemicals in hemoglobin, which consist of four pyrrole rings, are found in nature commonly [8].

Five-membered heterocyclic compounds have drawn a lot of attention over the past decades due to their important role in biological processes and widespread application in pharmaceuticals, medicine, materials science, and the synthesis of natural products. These compounds are well recognized for being widely employed as precursors in the development of dyes, pesticides, herbicides, and other agrochemicals [9].

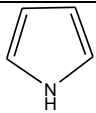
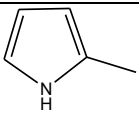
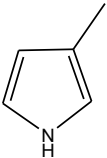
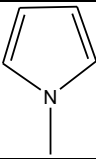
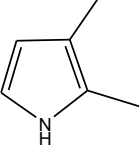
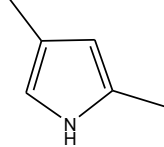
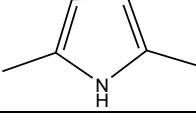
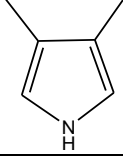
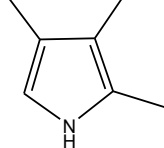
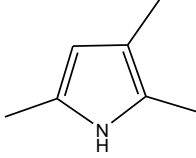
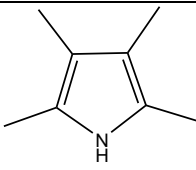
Pyrroles are significant heterocycles that are widely employed in material science and are present in naturally occurring and crucial compounds for human life [10, 11].

The present work is focused on the use of alternative methods to predict the risk assessment of the pyrrole and its derivatives from petroleum and petroleum products.

Material and Methods

Compounds. Pyrrole is an important five membered aromatic heterocyclic compound possessing a nitrogen atom as hetero atom. Pyrrole plays an important role in the chemistry of living organisms (Table 1) [12, 13].

Table 1. CAS number, name and structure of pyrrole and its derivatives

No	CAS number	Name of compound	Structure of compound
1	109-97-7	Pyrrole	
2	636-41-9	2-Methylpyrrole	
3	616-43-3	3-Methylpyrrole	
4	96-54-8	N-Methyl pyrrole	
5	600-28-2	2,3-Dimethyl pyrrole	
6	625-82-1	2,4-Dimethyl pyrrole	
7	625-84-3	2,5-Dimethyl pyrrole	
8	822-51-5	3,4-Dimethyl pyrrole	
9	3855-78-5	2,3,4-Trimethyl pyr- role	
10	2199-41-9	2,3,5-Trimethyl pyr- role	
11	1003-90-3	2,3,4,5-Tetramethyl pyrrole	

Molinspiration software. The Molinspiration software was used for calculation of important molecular properties (logP, polar surface area, number of hydrogen bond donors and acceptors and others), as well as prediction of bioactivity score for the most important drug targets (GPCR ligands, kinase inhibitors, ion channel modulators, nuclear receptors) [14].

LogP (octanol/water partition coefficient). LogP is calculated by the methodology developed by the Molinspiration software as a sum of fragment-based contributions and correction factors. The method is very robust and is able to process practically all organic and most organometallic molecules [14].

"Rule of 5" Properties is a set of simple molecular descriptors used by Lipinski in formulating his "Rule of 5". The rule states, that most "drug-

like" molecules have logP ≤ 5 , molecular weight ≤ 500 , number of hydrogen bond acceptors ≤ 10 , and number of hydrogen bond donors ≤ 5 . Molecules violating more than one of these rules may have problems with bioavailability. The rule is called "Rule of 5" because the border values are 5, 500, 2*5, and 5 [14].

Results and Discussion

The Molinspiration software has been used for predicting parameters - molecular physicochemical properties (Table 2) of the pyrrole and its derivatives. Data of the calculation of molecular physicochemical properties of the five membered aromatic heterocyclic compounds possessing a nitrogen atom as hetero atom (pyrrole and its derivatives) are presented in Table 2.

Table 2. Calculation data of the molecular physicochemical properties of the pyrrole and its derivatives.

N ^o	LogP ^a	TPSA ^b	n atoms ^c	MW ^d	nON ^e	nOH NH ^f	Volume ^g	nrot b ^h	N ^o of violations ⁱ
1	0.85	15.79	5	67.09	1	1	69.03	0	0
2	1.07	15.79	6	81.12	1	1	85.59	0	0
3	1.23	15.79	6	81.12	1	1	85.59	0	0
4	0.92	4.93	6	81.12	1	0	85.97	0	0
5	1.45	15.79	7	95.14	1	1	102.15	0	0
6	1.45	15.79	7	95.14	1	1	102.15	0	0
7	1.30	15.79	7	95.14	1	1	102.15	0	0
8	1.61	15.79	7	95.14	1	1	102.15	0	0
9	1.83	15.79	8	109.17	1	1	118.71	0	0
10	1.67	15.79	8	109.17	1	1	118.71	0	0
11	2.05	15.79	9	123.20	1	1	135.27	0	0

a: LogP - Logarithm of partition coefficient between n-octanol and water (miLogP); b: Topological polar surface area (TPSA); c: Number of nonhydrogen atoms (natoms); d: Molecular weight (MW); e: Number of hydrogen-bond acceptors (O and N atoms) (nON); f: Number of hydrogen-bond donors (OH and NH groups) (nOHNH); g: Molecular volume (volume); h: Number of rotatable bonds (nrotb); i: Number of Rule of 5 violations (nviolations).

Partition coefficient (LogP) is a significant parameter used to determine molecular hydrophobicity or lipophilicity. LogP affects the absorption, bioavailability, interactions, metabolism and

toxicity of molecule of the pyrrole and its derivatives. The LogP value of the the pyrrole and its derivatives were found to be from 0.85 to 2.05 (Table 2). Therefore, the pyrrole and its

derivatives will have good permeability across the cell membrane. Molecular weight of the pyrrole and its derivatives were found to be less than 500. The molecular weight (as well as the molecular volume) is within the limits, which allows the molecule to be easily absorbed, diffused and transported. Molecular volume assesses the transport properties of the molecule such as blood-brain barrier penetration [15].

TPSA (Topological Polar Surface Area) is a very useful physiochemical parameter of molecule that gives the information about polarity of compounds. This parameter was evaluated for analyzing molecule transport properties. Polar surface area is the sum of all polar atoms mainly oxygen and nitrogen including attached hydrogen [15]. Topological polar surface area (TPSA) is closely linked to the hydrogen bonding potential of a molecule and is a very good predictor of molecule transport properties like intestinal absorption and blood brain barrier penetration. TPSA of the pyrrole and its derivatives was found to be with from 4.93 to 15.79. The flexibility of the pyrrole and its derivatives is 0 rotatable bonds [15].

The pyrrole and its derivatives had less than 10 hydrogen bond acceptors (O and N atoms) and the number of hydrogen bond donors (NH and OH) is less than 5. The pyrrole and its derivatives do not deviate from Lipinski's rule. Therefore, the calculated molecular properties of the pyrrole and its derivatives show probable good oral activity.

Conclusion

In the present work, the molecular properties of the eleven compounds (the pyrrole and its derivatives) were calculated by the Molinspiration Cheminformatics software. The calculated molecular properties of the pyrrole and its derivatives do not deviate from Lipinski's rule. Therefore, the rule shows that the pyrrole and its derivatives have good absorption or penetration into the body, which shows that at high concentrations can cause a number of harmful effects on living organisms.

Acknowledgements

This study was financially supported by the Burgas State University through the Scientific Research Sector.

References

1. Mi, Y., J. Zhang, Y. Chen, X. Sun, W. Tan, Q. Li, and Z. Guo, New synthetic chitosan derivatives bearing benzenoid/heterocyclic moieties with enhanced antioxidant and antifungal activities, *Carbohydrate polymers* 249: 116847 (2020).
2. El-Naggar, M. M., D. S. Haneen, A. B. Me-hany, and M. T. Khalil, New synthetic chitosan hybrids bearing some heterocyclic moieties with potential activity as anticancer and apoptosis inducers, *International journal of biological macromolecules* 150: 1323 (2020).
3. Hamed, A. A., I. A. Abdelhamid, G. R. Saad, N. A. Elkady, and M. Z. Elsabee, Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a novel chitosan Schiff bases based on heterocyclic moieties. *International journal of biological macromolecules* 153: 492 (2020).
4. Pfaltz, A., Chiral heterocycles as ligands in asymmetric catalysis, *Journal of Heterocyclic Chemistry* 36(6): 1437 (1999).
5. Yoon, T. P., and E. N. Jacobsen, Privileged chiral catalysts. *Science* 299(5613): 1691 (2003).
6. Komeilizadeh, H., Does nature prefer heterocycles? *Iranian Journal of Pharmaceutical Research* 5(4): 229 (2006).
7. Pearce, S., The importance of heterocyclic compounds in anti-cancer drug design, *Drug Discovery* 67 (2017).
8. Saleh, S. S., S. S. AL-Salihi, and I. A. Mohammed, Biological activity study for some heterocyclic compounds and their impact on the gram positive and negative bacteria. *Energy Procedia* 157: 296 (2019).
9. Keiko, N. A., and N. V. Vchislo, α,β -unsaturated aldehydes in the synthesis of five-membered heterocyclic compounds with one heteroatom: Recent advances from developments in metal-and organocatalysis, *Asian Journal of Organic Chemistry* 5(4): 439 (2016).
10. Lee, C. F., L. M. Yang, T. Y. Hwu, A. S. Feng, J. C. Tseng, and T. Y. Luh, One-pot synthesis of substituted furans and pyrroles from propargylic dithioacetals. New annulation route to highly photoluminescent oligoaryls, *Journal of the American Chemical Society* 122(20): 4992 (2000).
11. Trofimov, B. A., L. N. Sobenina, A. P. Demenev, and A. B. I. Mikhaleva, C-vinylpyrroles as pyrrole building blocks, *Chemical reviews* 104(5): 2481 (2004).
12. https://bhu.ac.in/Content/Syllabus/Syllabus_3006312720200422095231.pdf
13. PubChem Advanced: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.
14. Molinspiration Chemoinformatic Software: <https://www.molinspiration.com/>

15. Kumar, N., S. S. Mishra, C. S. Sharma, H. P. Singh, H. Pandiya, *In silico* Pharmacokinetic, Bioactivity and Toxicity Evaluation of Some Selected Anti-Ulcer Agents, International Journal of Pharmaceutical Sciences and Drug Research 9(2): 68 (2017).

доц. д-р Яна Колева Колева

Бургаски Държавен Университет „Проф. д-р
Асен Златаров“- Бургас
Катедра по химия, ФПН
гр. Бургас, п.к. 8010
ул. Проф. Якимов №1
ykoleva@btu.bg

Елисавета Тодорова - Койнова

СУ „Димчо Дебелянов“
гр. Бургас, п.к. 8005
жк. „Славейков“
t77eli@abv.bg

проф. д-р Йорданка Ташева

Бургаски Държавен Университет „Проф. д-р
Асен Златаров“- Бургас
Катедра ТТТМ, ФТН
гр. Бургас, п.к. 8010
ул. Проф. Якимов №1
jtasheva_2006@abv.bg



ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТОКСИКОЛОГИЧНИЯ ПРОФИЛ НА ПИРОЛА И НЕГОВИТЕ ПРОИЗВОДНИ ОТ НЕФТА

Яна Колева, Елисавета Тодорова - Койнова, Йорданка Ташева

STUDY OF THE TOXICOLOGICAL PROFILE OF PYRROLE AND ITS DERIVATIVES FROM PETROLEUM

Yana Koleva, Elisaveta Todorova – Koynova, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: Pyrrole is a planar, aromatic, five-membered heterocycle which provides the fundamental structural subunit for many of the most important biological molecules, such as heme and chlorophyll. Extensive delocalization of the lone pair of nitrogen electrons throughout the system accounts for the lack of basicity and pronounced aromatic character of pyrrole systems. The aim of this work is to calculate and analyses different properties related to environmental fate of the pyrrole and its derivatives in petroleum by the CompTox Chemistry Dashboard.

Key words: pyrrole, derivatives, toxicological properties, prediction, CompTox Chemistry Dashboard

Introduction

Oil and petroleum products are extensively used in our society for transportation, electricity, and construction materials. Transportation may be the sector that most relies on petroleum-based fuels, from ground transportation to planes and ships [1].

Some heteroatoms are inherently found in petroleum and petroleum-based fuels. The atom found in the highest concentration after carbon and hydrogen is sulfur, followed by nitrogen. Their presence is associated with a series of environmental and health-related issues due to the formation of toxic gaseous products (NO_x and SO₂) during combustion. Those issues have driven legislative bodies to regulate the content and related emissions of S- and N-based compounds, increasing restrictions [1].

Petroleum is composed mostly of hydrocarbons, although impurities such as nitrogen, sulfur, oxygen, and metal compounds (vanadium, nickel, and iron, among others) are found [2]. Sulfur is the component that varies the most between different petroleum samples [2] and is the third most abundant element in crude oils, after carbon and hydrogen [3]. Sulfur content can vary between <0.1 to 8 wt.% [2], leading to the classifications of sweet crude oils (S content <1 wt.%) or sour oils (S content >1 wt.%) [3]. Nitrogen content can vary between <0.1 to 1.8 wt.% [2], and crudes can

be classified as high-nitrogen oils (>0.25 wt.%) or nitrogen-poor oils (<0.25 wt.%) [4].

N-containing compounds are classified into two major groups: basic (derived from pyridine) and non-basic or neutral (derived from pyrrole) [4].

Exposure to SO₂ and NO_x is related to several health issues in humans. NO_x and SO₂ are both irritants of the respiratory system and are associated with worsening existing respiratory illnesses, such as asthma, and increased susceptibility to lung infections [5]. Most of the PM emitted in diesel engines (>90%) is smaller than 1 μm in diameter [6]. PM₁₀ (aerodynamic diameter <10 μm) is a nose and throat irritant, causing lung damage, bronchitis, and risk of cardiac arrest, which is even associated with early death [7]. Studies have shown that long-term exposure to diesel combustion products is associated with a 20–50% increase in the likelihood of developing lung cancer due to genotoxicity [6, 8]. Similarly, exposition to diesel exhausts is related to a 4-fold increase in the risk of dying of noncancerous diseases, such as cardiovascular diseases [6].

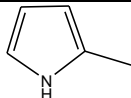
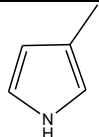
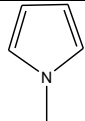
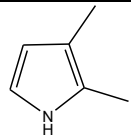
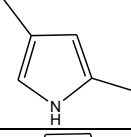
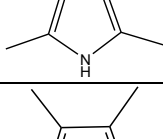
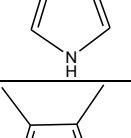
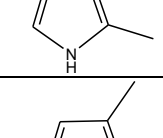
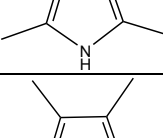
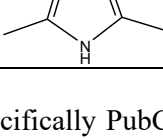
The aim of this work is to calculate and analyses different properties related to environmental fate of the pyrrole and its derivatives in petroleum by the CompTox Chemistry Dashboard.

Material and Methods

Compounds. Pyrrole is an important five membered aromatic heterocyclic compound

possessing a nitrogen atom as hetero atom. Pyrrole plays an important role in the chemistry of living organisms (Table 1) [9, 10].

Table 1. CAS number, name and structure of pyrrole and its derivatives

No	CAS number	Name of compound	Structure of compound
1	109-97-7	Pyrrole	
2	636-41-9	2-Methylpyrrole	
3	616-43-3	3-Methylpyrrole	
4	96-54-8	N-Methyl pyrrole	
5	600-28-2	2,3-Dimethyl pyrrole	
6	625-82-1	2,4-Dimethyl pyrrole	
7	625-84-3	2,5-Dimethyl pyrrole	
8	822-51-5	3,4-Dimethyl pyrrole	
9	3855-78-5	2,3,4-Trimethyl pyrrole	
10	2199-41-9	2,3,5-Trimethyl pyrrole	
11	1003-90-3	2,3,4,5-Tetramethyl pyrrole	

CompTox Chemistry Dashboard. The Dashboard is a freely accessible web-based application and data hub providing access to data associated with chemical substances. It accesses data from nine component databases housing generic data types. The Dashboard also integrates data from

other platforms (specifically PubChem and PubMed) via web services and visualization widgets. The Dashboard represents a first step in building a comprehensive chemical substance-centric informatics architecture to provide flexible access to

data, models and analysis tools in support of EPA's research programs [11, 12].

Environmental fate and transport. The environmental fate and transport tab contains experimental and predicted properties sourced from online databases or predicted using EPI Suite, NICEATM, TEST and OPERA models. Included are properties such as the adsorption coefficient, atmospheric hydroxylation rate, biodegradation half-life, fish biotransformation half-life, as well as parameters to assess bioaccumulation potential, such as bioaccumulation factors (BAF) and bioconcentration factors (BCF). The properties are predominantly predicted values derived using OPERA models. EPI Suite models also are available for predicting bioconcentration and bioaccumulation factors, as well as the adsorption

coefficient, and TEST and NICEATM models are available for predicting BCF. Experimental values for fish biotransformation half-life, BAF and BCF, were taken from the curated PHYSPROP database [11, 12].

Results and Discussion

The QSAR have the potential to estimate the risks of chemicals for environment and human health, while reducing time, monetary cost, and animal testing currently needed for ecological risk assessment of chemicals [13].

The results of the prediction of bioconcentration factor for the pyrrole and its derivatives by the CompTox Chemistry Dashboard are presented in Table 2.

Table 2. Predicted property (bioconcentration factor) for the pyrrole and its derivatives in petroleum

№	Experimental average	Predicted average	Experimental median	Predicted median	Experimental range	Predicted range
1	-	3.10	-	3.10	-	2.30 to 3.89
2	-	6.33	-	6.33	-	3.11 to 9.55
3	-	5.31	-	5.31	-	3.54 to 7.08
4	-	4.21	-	4.21	-	4.06 to 4.37
5	-	9.44	-	9.44	-	5.70 to 13.2
6	-	8.33	-	8.33	-	6.43 to 10.2
7	-	9.04	-	9.04	-	5.78 to 12.3
8	-	7.17	-	7.17	-	6.40 to 7.94
9	-	9.46	-	9.46	-	8.91 to 10.0
10	-	7.34	-	7.34	-	5.25 to 9.44
11	-	9.52	-	9.52	-	6.76 to 12.3

*Unit: L/kg

There is no experimental BCF data for the pyrrole and its derivatives. The bioconcentration factor of the eleven compounds was predicted by OPERA, EPISUITE and TEST.

The results of the prediction of atmospheric hydroxylation rate for the pyrrole and its derivatives by the CompTox Chemistry Dashboard are presented in Table 3.

Table 3. Predicted property (atmospheric hydroxylation rate) for the pyrrole and its derivatives in petroleum

№	Experimental average	Predicted average	Experimental median	Predicted median	Experimental range	Predicted range
1	1.10e-10	1.10e-10	1.10e-10	1.10e-10	1.10e-10	1.10e-10
2	-	7.76e-11	-	7.76e-11	-	7.76e-11
3	-	5.37e-11	-	5.37e-11	-	5.37e-11
4	-	1.26e-11	-	1.26e-11	-	1.26e-11
5	-	7.08e-11	-	7.08e-11	-	7.08e-11
6	-	7.08e-11	-	7.08e-11	-	7.08e-11
7	-	4.90e-11	-	4.90e-11	-	4.90e-11
8	-	5.37e-11	-	5.37e-11	-	5.37e-11
9	-	6.92e-11	-	6.92e-11	-	6.92e-11
10	-	5.75e-11	-	5.75e-11	-	5.75e-11
11	-	7.41e-11	-	7.41e-11	-	7.41e-11

*Unit: cm³/molecule*sec

There is one experimental atmospheric hydroxylation rate data for the pyrrole. The atmospheric hydroxylation rate of the pyrrole and its derivatives was predicted by OPERA.

The results of the prediction of biodegradation half-life for the pyrrole and its derivatives by the CompTox Chemistry Dashboard are presented in Table 4.

Table 4. Predicted property (biodegradation half-life) for the pyrrole and its derivatives in petroleum

№	Experimental average	Predicted average	Experimental median	Predicted median	Experimental range	Predicted range
1	-	4.47	-	4.47	-	4.47
2	-	4.07	-	4.07	-	4.07
3	-	3.55	-	3.55	-	3.55
4	-	8.91	-	8.91	-	8.91
5	-	5.37	-	5.37	-	5.37
6	-	5.01	-	5.01	-	5.01
7	-	4.47	-	4.47	-	4.47
8	-	4.17	-	4.17	-	4.17
9	-	5.62	-	5.62	-	5.62
10	-	5.50	-	5.50	-	5.50
11	-	5.75	-	5.75	-	5.75

*Unit: days

There are no experimental biodegradation half-life data for the pyrrole and its derivatives. The biodegradation half-life of the pyrrole and its derivatives was predicted by OPERA.

The results of the prediction of fish biotransformation half-life (Km) for the pyrrole and its derivatives by the CompTox Chemistry Dashboard are presented in Table 5.

Table 5. Predicted property (fish biotransformation half-life (Km)) for the pyrrole and its derivatives in petroleum

№	Experimental average	Predicted average	Experimental median	Predicted median	Experimental range	Predicted range
1	-	0.186	-	0.186	-	0.186
2	-	0.166	-	0.166	-	0.166
3	-	0.166	-	0.166	-	0.166
4	-	0.437	-	0.437	-	0.437
5	-	0.155	-	0.155	-	0.155
6	-	0.166	-	0.166	-	0.166
7	-	0.166	-	0.166	-	0.166
8	-	0.155	-	0.155	-	0.155
9	-	0.151	-	0.151	-	0.151
10	-	0.158	-	0.158	-	0.158
11	-	0.129	-	0.129	-	0.129

*Unit: days

There is no experimental fish biotransformation half-life (Km) data for the pyrrole and its derivatives. The fish biotransformation half-life (Km) of the compounds was predicted by OPERA.

The results of the prediction of soil adsorption coefficient (Koc) for the pyrrole and its derivatives by the CompTox Chemistry Dashboard are presented in Table 6.

Table 6. Predicted property (soil adsorption coefficient (Koc)) for the pyrrole and its derivatives in petroleum

№	Experimental average	Predicted average	Experimental median	Predicted median	Experimental range	Predicted range
1	-	6.61	-	6.61	-	6.61
2	-	25.7	-	25.7	-	25.7
3	-	19.1	-	19.1	-	19.1
4	-	27.5	-	27.5	-	27.5
5	-	31.6	-	31.6	-	31.6
6	-	27.5	-	27.5	-	27.5
7	-	27.5	-	27.5	-	27.5
8	-	18.6	-	18.6	-	18.6
9	-	35.5	-	35.5	-	35.5
10	-	41.7	-	41.7	-	41.7
11	-	200	-	200	-	200

*Unit: L/kg

There is no experimental soil adsorption coefficient (Koc) data for the pyrrole and its derivatives. The soil adsorption coefficient (Koc) of the compounds was predicted by OPERA and EPISuite.

Conclusion

The experimental data on the fate of the pyrrole and its derivatives in the environment are limited. Alternative methods have been used for this purpose. In the present work, different properties (bioconcentration factor, atmospheric hydroxylation rate etc.) related to environmental fate of the pyrrole and its derivatives were calculated and analyzed.

Acknowledgements

This study was financially supported by the Burgas State University through the Scientific Research Sector.

References

1. Roman, F. F., J. L. D. de Tuesta, A. M. T. Silva, J. L. Faria and H. T. Gomes, Carbon-Based Materials for Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Fuels: A Review, *Catalyst* 11: 1239 (2021).
2. Walters, C., Petroleum. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2020, pp. 1–44.
3. Marafi, A., H. Albazzaz, M. S. Rana, Hydroprocessing of heavy residual oil: Opportunities and challenges, *Catal. Today* 329: 125 (2019).
4. Prado, G.H.C., Y. Rao, A. de Klerk, Nitrogen Removal from Oil: A Review, *Energy Fuels* 31: 14 (2017).
5. Kampa, M., E. Castanas, Human health effects of air pollution, *Environ. Pollut.* 151: 362 (2008).
6. Lloyd, A.C., T. A. Cackette, Diesel engines: Environmental impact and control, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 51: 809 (2001).

7. Pénard-Morand, C., I. Annesi-Maesano, Air pollution: From sources of emissions to health effects. *Breathe* 1: 108 (2004).

8. Cohen, A.J., C.A. Pope III, Lung Cancer and Air Pollution, *Environ. Health Perspect.* 103: 219 (1995).

9. https://bhu.ac.in/Content/Syllabus/Syllabus_3006312720200422095231.pdf

10. PubChem Advanced: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>.

11. USA EPA; CompTox Chemistry Dashboard: <https://comptox.epa.gov/dashboard/>

12. Williams, A.J., C.M. Grulke, J. Edwards, A.D. McEachran, K. Mansouri, N.C. Baker, G. Patlewicz, I. Shah, J.F. Wambaugh, R.S. Judson and A.M. Richard. 2017. The CompTox Chemistry Dashboard: A community data resource for environmental chemistry. *Journal of Cheminformatics*, 9: 61.

13. Reddy, K.N. and M.A. Locke. 1994. Prediction of Soil Sorption (Koc) of Herbicides Using Semiempirical Molecular Properties. *Weed Science*, 42: 453.

доц. д-р Яна Колева Колева
БДУ „Проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
Катедра по химия, ФПН
гр. Бургас, п.к. 8010
ул. Проф. Якимов №1
ykoleva@btu.bg

Елисавета Тодорова - Койнова
СУ „Димчо Дебелянов“
гр. Бургас, п.к. 8005
жк. „Славейков“
t77eli@abv.bg

проф. д-р Йорданка Ташева
БДУ „Проф. д-р Асен Златаров“- Бургас
Катедра ТТТМ, ФТН
гр. Бургас, п.к. 8010
ул. Проф. Якимов №1
jtasheva_2006@abv.bg



ТРЕПТЕНИЯ НА СИСТЕМИ С КРАЕН БРОЙ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА

Лилия Петрова

VIBRATIONS OF SYSTEMS WITH ENDING NUMBER DEGREES OF FREEDOMS

Liliya Petrova

ABSTRACT: It is write the equations of non-quietly vibrations of frame systems with ending number degree of freedoms. It is look the straight and turn form of equations of motion. It is investigated the free and constrained vibrations of the same systems in a right and turn form of the vibrations. It is obtained an own vectors and shape functions. It is investigated and verification property orthogonality of the own vectors and form of vibration. It is write an expressions in the vibrations of the whole mass system and of each from separated concentrated masses. It is made an analysis in the method's application of the frame systems.

Key words: frame systems, ending number degree of freedoms, vibrations

Уравнения на незатихващите трептения

Права форма на уравненията на движение

Като неизвестни се приемат инерционните сили, действащи върху масите

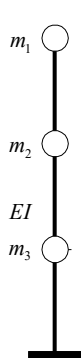
$$S_k = -m_k \ddot{y}_k, \quad (k=1, 2, 3),$$

(1)

където k е брой на степените на свобода на системата.

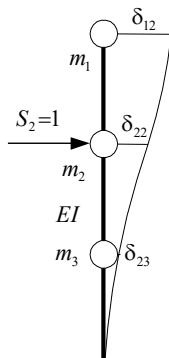
Изследваната система се разглежда в състояния на натоварване със сили $S_k=1$, ($k=1, 2, 3$)

. Определят се коефициентите на податливост δ_{ik} ($i, k=1, 2, 3$).



Модел на системата

Фиг. 1



Натоварване сили $S_k=1$, ($k=1, 2, 3$).

Премествания δ_{ik} ($i, k=1, 2, 3$)

Фиг. 2

Преместването на масата m_k , в съответствие с принципа на суперпозицията, се представя по следния начин

$$y_i(t) = \sum_{k=1}^3 \delta_{ik} S_k + \sum_{k=1}^3 \delta_{ik} F_k(t), \quad (k=1, 2, 3) \quad (2)$$

Канонични диференциални уравнения на движението

$$\sum_{k=1}^3 \delta_{ik} \ddot{y}_k + \ddot{y}_i = \sum_{k=1}^3 \delta_{ik} F_k(t) \quad (i=1, 2, 3). \quad (3)$$

$$\begin{cases} \delta_{11} m_1 \ddot{y}_1 + \delta_{12} m_2 \ddot{y}_2 + \delta_{13} m_3 \ddot{y}_3 + y_1 = \sum_{k=1}^3 \delta_{1k} F_k(t) \\ \delta_{11} m_1 \ddot{y}_1 + \delta_{12} m_2 \ddot{y}_2 + \delta_{13} m_3 \ddot{y}_3 + y_1 = \sum_{k=1}^3 \delta_{1k} F_k(t) \\ \delta_{11} m_1 \ddot{y}_1 + \delta_{12} m_2 \ddot{y}_2 + \delta_{13} m_3 \ddot{y}_3 + y_1 = \sum_{k=1}^3 \delta_{1k} F_k(t) \end{cases} \quad (4)$$

Коефициентите δ_{ik} в записаните уравнения представляват преместване на приложената точка на масата m_i , предизвикано от инерционна сила $S_k=1$, приложена статично по направление на движението на масата.

Обратна форма на уравненията на движение

За неизвестни се приемат преместванията на съсредоточените маси

$$y_k(t), \quad (k=1, 2, 3). \quad (5)$$

Инерционните сили се представят чрез преместванията на съсредоточените маси на системата

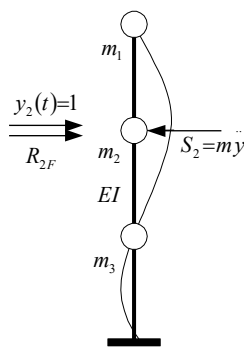
$$S_k = -m_k \ddot{y}_k, \quad (k=1,2,3). \quad (6)$$

Действителната система се привежда към основна чрез въвеждане на допълнителни връзки. Определянето на възловите сили се извършва от условия за равновесие на възлите на системата

$$R_{iF} = m_i \ddot{y}_i - F_i(t),$$

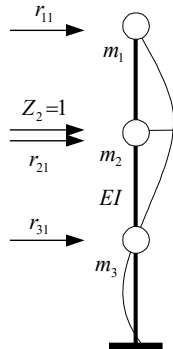
$$R_{iF} - m_i \ddot{y}_i - F_i(t) = 0, \quad (i=1,2,3). \quad (7)$$

Изследваната система се разглежда в състояния на единични премествания $y_k=1$, ($k=1,2,3$).



$y_k(t)$, ($k=1,2,3$)
Метод на преместванията

Фиг. 3



Преместване $Z_k=1$, ($k=1,2,3$)
Възлови сили r_{ik} ,
($i,k=1,2,3$)

Фиг. 4

Възловите сили R_{iF} по направление на i -та вложена връзка, предизвикани от единични премествания $y_k=1$, ($i=1,2,3$), известно е, се определят по методите на строителната механика.

Канонични диференциални уравнения на движението

По смисъл те изразяват условие за равновесие – сумата от реакциите във въведените допълнителни връзки, предизвикани от единични премествания по направление на движението на масите, е равна на нула

$$\sum_{i=1}^3 r_{ik} \ddot{y}_k + R_{iF} = 0, \quad (i=1,2,3) \quad \text{и при (7)}$$

$$m_i \ddot{y}_i + \sum_{k=1}^3 r_{ik} y_k = F_i(t), \quad (i=1,2,3) \quad (8)$$

$$\begin{cases} m_1 \ddot{y}_1 + r_{11} y_1 + r_{12} y_2 + r_{13} y_3 = F_1(t) \\ m_1 \ddot{y}_2 + r_{21} y_1 + r_{22} y_2 + r_{23} y_3 = F_2(t) \\ m_1 \ddot{y}_3 + r_{31} y_1 + r_{32} y_2 + r_{33} y_3 = F_3(t) \end{cases} \quad (9)$$

Матрична форма на уравненията на движение

Матрици на податливост и коравина, зависимост

$$[\delta] = \begin{bmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \dots & \delta_{1n} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \dots & \delta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \delta_{n1} & \delta_{n2} & \dots & \delta_{nn} \end{bmatrix}, \quad [r] = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & r_{22} & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nn} \end{bmatrix}$$

$$[\delta] = [r]^{-1} \quad (10)$$

Матрици $[\delta]$ и $[r]$ са симетрични по отношение на главния си диагонал.

Вектор на преместване

$$\{y\} = \{y_1(t) y_2(t) \dots y_n(t)\}^T \quad (11)$$

Вектор на ускоренията

$$\{\ddot{y}\} = \{\ddot{y}_1(t) \ddot{y}_2(t) \dots \ddot{y}_n(t)\} \quad (12)$$

Матрица на масите – по главния си диагонал съдържа съсредоточените маси на системата

$$[m] = \begin{bmatrix} m_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & m_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & m_n \end{bmatrix}. \quad (13)$$

Въвежда се означението $[C] = [\delta][m]$, където

$$[C] = \begin{bmatrix} \delta_{11} m_1 & \delta_{12} m_2 & \dots & \delta_{1n} m_n \\ \delta_{21} m_1 & \delta_{22} m_2 & \dots & \delta_{2n} m_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \delta_{n1} m_1 & \delta_{n2} m_2 & \dots & \delta_{nn} m_n \end{bmatrix} \quad (14)$$

Диференциални уравнения на движението
Правата форма на уравненията на движение

$$[C] \{\ddot{y}\} + \{y\} = [\delta] \{F\} \quad (15)$$

Обратна форма на уравненията на движение

$$[m] \{\ddot{y}\} + [r] \{y\} = \{F\} \quad (16)$$

От правата и обратна форма на уравненията на движение, след анализ, с оглед по-малко изчисления, се избира целесъобразната

Свободни незатихващи трептения на системи с краен брой степени на свобода

Обратна форма на уравненията на движение

Диференциалните уравнения, които описват свободните трептения на системи с краен брой степени на свобода се получават след полагане в уравненията (16) дясната част, равна на нула.

$$[m]\ddot{y} + [r]\dot{y} = \{0\}. \quad (17)$$

Решението на уравненията се търси във вида

$$\{y\} = \{X\} \sin(\omega t + \lambda), \quad (18)$$

където $\{X\}$ е обобщена собствена амплитуда, ω е неизвестна ъглова честота.

След двукратно диференциране и заместване в (18), се получава

$$(-\omega^2[m] + [r])\{X\} \sin(\omega t + \lambda) = \{0\}. \quad (19)$$

Уравнението (19) се удовлетворява за всяко t , когато е изпълнено условието

$$([r] - \omega^2[m])\{X\} = \{0\} \quad (20)$$

Разгърнат запис на последното уравнение

$$\begin{cases} (r_{11} - m_1\omega^2)X_1 + r_{12}X_2 + \dots + r_{1n}X_n = 0 \\ r_{21}X_1 + (r_{22} - m_2\omega^2)X_2 + \dots + r_{2n}X_n = 0 \\ \dots \\ r_{n1}X_1 + r_{n2}X_2 + \dots + (r_{nn} - m_n\omega^2)X_n = 0 \end{cases}, \quad (21)$$

Задачата се свежда до определяне на собствени числа и собствени вектори на матрици. За решаване на тази задача съществуват стандартни програми. Системата (21) е хомогенна. Условие за ненулево решение на системата (21) е

$$\begin{vmatrix} (r_{11} - m_1\omega^2) & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{12} & (r_{22} - m_2\omega^2) & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & (r_{nn} - m_n\omega^2) \end{vmatrix} = 0 \quad (22)$$

(уравнение на честотите)

Развитието на детерминантата води до алгебрично уравнение от n -та степен по отношение ω^2 от вида

$$(\omega^2)^n + B_1(\omega^2)^{n-1} + B_2(\omega^2)^{n-2} + \dots + B_{n-1}\omega^2 + B_n = 0 \quad (23)$$

Доказва се, че при еластичните линейно деформируеми системи уравнението (23) има n реални положителни корена – собствените числа на матрицата (22). На всяко собствено

число ω_k^2 съответства собствена честота ω_k , ($k=1,2,\dots,n$) и собствен вектор $\{X_k\}$. Съвкупността от собствените числа ω_k , ($k=1,2,\dots,n$) и собствените вектори $\{X_k\}$, ($k=1,2,\dots,n$) образува спектър на собствените честоти и спектър на собствените вектори.

Собствени вектори

За определяне на собствения вектор $\{X_k\}$, съответстващ на собствената честота ω_k , в уравненията (22) ω_k се замества с ω_k^2 и векторът $\{X\}$ с $\{X_k\}$.

$$\begin{cases} (r_{11} - m_1\omega_k^2)X_{1k} + r_{12}X_{2k} + \dots + r_{1n}X_{nk} = 0 \\ r_{21}X_{1k} + (r_{22} - m_2\omega_k^2)X_{2k} + \dots + r_{2n}X_{nk} = 0 \\ \dots \\ r_{n1}X_{1k} + r_{n2}X_{2k} + \dots + (r_{nn} - m_n\omega_k^2)X_{nk} = 0 \end{cases} \quad (24)$$

Системата (24) има безброй много решения. Обикновено се приема $X_k = 1$. От системата се отстранява едно от уравненията. Останалите неизвестни се определят от получената система от $(n-1)$ уравнения. По изложеният начин се получават всички линейно независими собствени вектори

$$\{X_k\} = \{1 \ X_{2k} \ X_{3k} \ \dots \ X_{nk}\} \quad (25)$$

Получените вектори са нормирани към единицата. Преместванията X_{ik} , ($k=1,2,\dots,n$) са определени само като съотношения. Всеки от векторите $\{X_k\}$, ($k=1,2,\dots,n$) описва k -та собствена форма на трептене.

Общото решение на матричното диференциално уравнение на свободните трептения приема вида

$$\{y\} = \sum_{k=1}^n A_k \{X_k\} \sin(\omega_k t + \lambda_k). \quad (26)$$

Векторът $A_k \{X_k\}$ се нарича обобщена амплитуда на преместванията при трептене по k -та собствена форма, $A_k \sin(\omega_k t + \lambda_k)$ е обобщена координата на системата, която съответства на k -тия собствен вектор.

Права форма на уравненията на движение

Диференциални уравнения на свободните трептения

След заместване на (18) в (16) уравнението на свободните трептения приема вида

$$([C] - \chi[E])\{X\} = \{0\}, \quad (27)$$

където матрицата $[C]=[\delta][m]$, $[E]$ единичната матрица, $\chi=\frac{1}{\omega^2}$.

Условие за нетривиално решение на уравнението на свободните трептения е

$$\det([C]-\chi[E])=0 \quad (28)$$

(уравнение на честотите)

Разгърнатият вид на уравнението на честотите е

$$\begin{bmatrix} (\delta_{11}m_1-\chi) & \delta_{12}m_2 & \dots & \delta_{1n}m_n \\ \delta_{21}m_1 & (\delta_{22}m_2-\chi) & \dots & \delta_{2n}m_n \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{n1} & \delta_{n2} & \dots & (\delta_{nn}m_n-\chi) \end{bmatrix} = 0. \quad (29)$$

$$\begin{cases} (\delta_{11}m_1-\chi_k)X_{1k} + \delta_{12}m_2X_{2k} + \dots + \delta_{1n}m_nX_{nk} = 0 \\ \delta_{21}m_1X_{1k} + (\delta_{22}m_2-\chi_k)X_{2k} + \dots + \delta_{2n}m_nX_{nk} = 0 \\ \dots \\ \delta_{n1}m_1X_{1k} + \delta_{n2}m_2X_{2k} + \dots + (\delta_{nn}m_n-\chi_k)X_{nk} = 0 \end{cases} \quad (30)$$

Спектър на преместванията при трептенията на системата

Определяне константите A_k и λ_k в решението на диференциалното уравнение на свободните трептения

$$\{y\} = \sum_{k=1}^n A_k \{X_k\} \sin(\omega_k t + \lambda_k) \quad (31)$$

Те се определят от предписаните начални условия на движението.

$$\begin{aligned} \{y(0)\} &= \{y_0\} = \sum_{k=1}^n A_k \{X_k\} \sin(\omega_k t + \lambda_k) \\ \{\dot{y}(0)\} &= \{\dot{y}_0\} = \sum_{k=1}^n A_k \omega_k \{X_k\} \cos \lambda_k. \end{aligned} \quad (32)$$

Ортогоналност на собствените форми на трептене (собствените вектори)

Уравнението (17) се записва вида

$$\omega^2 [\delta][m]\{X\} = \{X\} \quad \omega_j^2 [m]\{X\} = [r]\{X\}$$

Решения на същото уравнение са собствените вектори. За k -та и j -та форма на трептене собствените вектори имат вида

$$\omega_k^2 [m]\{X_k\} = [r]\{X_k\}, \quad \omega_j^2 [m]\{X_j\} = [r]\{X_j\}.$$

След умножение двете страни на първото уравнение отляво с $\{X_j\}^T$, а двете страни на второто уравнение с $\{X_k\}^T$, се получава

$$\begin{aligned} \omega_k^2 \{X_j\}^T [m]\{X_k\} &= \{X_j\}^T [r]\{X_k\} \\ \omega_j^2 \{X_k\}^T [m]\{X_j\} &= \{X_k\}^T [r]\{X_j\} \end{aligned} \quad (33)$$

На всяко собствено число χ съответства честота на свободните трептения ω_k . След определяне собствените числа χ_k , ($k=1,2,\dots,n$) се определят честотите на свободните трептения

$$\omega_k = \sqrt{\frac{1}{\chi_k}}, \quad (k=1,2,\dots,n).$$

След така получени честоти на свободните трептения, следва определяне на собствените вектори. Хомогенна система линейни алгебрични уравнения за определяне на собствените вектори

От $\{X_j\}^T [r]\{X_k\} = \{X_k\}^T [r]\{X_j\}$ и $\{X_j\}^T [m]\{X_k\} = \{X_k\}^T [m]\{X_j\}$ след почленно изваждане последните две уравнения се получава

$$(\omega_j^2 - \omega_k^2) \{X_j\}^T [m]\{X_k\} = 0 \quad (34)$$

Следователно при $\omega_j \neq \omega_k$, т.е. $j \neq k$, трябва да бъде изпълнено условието

$$\{X_j\}^T [m]\{X_k\} = \sum_{i=1}^n X_{ij} m_i X_{ik} \text{ при } j \neq k$$

Следва

$$\{X_j\}^T [m]\{X_k\} = 0 \text{ при } j \neq k \quad (35)$$

(Условие за ортогоналност на собствените форми)
В (35) индексът i е номер на масата, индексите j и k са номер на собствените вектори (номер на собствените форми).

Продължаваме с определянето на константите A_k и λ_k .

Уравненията (32) се записват по следния начин

$$\begin{aligned} \{y_0\} &= \sum_{k=1}^n C_k \{X_k\} \\ \{\dot{y}_0\} &= \sum_{k=1}^n D_k \{X_k\}, \end{aligned} \quad (36)$$

където

$$C_k = A_k \sin \lambda_k, \quad D_k = A_k \omega_k \cos \lambda_k. \quad (37)$$

При известни C_k и D_k от уравненията (37) се получава

$$A = \sqrt{C_k^2 + \frac{D_k^2}{\omega_k^2}}, \quad \lambda_k = \arctg \frac{C_k^2 \omega_k^2}{D_k}. \quad (38)$$

Скалярно умножение двете части на (36) с вектора $[m]\{X_j\}$ води до

$$\sum_{j,k} C_k \{X_k\}^T [m] \{X_j\} = \{y_0\}^T [m] \{X_j\}. \quad (39)$$

Тъй като $\{X_k\}^T [m] \{X_j\} = 0$ при $j \neq k$,

$$\{X_k\}^T [m] \{X_j\} = \{X_k\}^T [m] \{X_j\} = \sum_{i=1}^n m_i X_{ij}^2 \quad \text{и}$$

$$\{y_0\}^T [m] \{X_j\} = \{y_0\}^T [m] \{X_k\} = \sum_{i=1}^n y_{i0} m_i X_{ik} \quad \text{при}$$

$j=k$, в лявата част остава само един k -ти член, различен от нула. Уравнението (39) приема вида

$$C_k \{X_k\}^T [m] \{X_k\} = \{y\}^T [m] \{X_k\} \quad \text{или}$$

$$C_k \sum_{i=1}^n m_i X_{ik} = \sum_{i=1}^n y_i^0 m_i X_{ik}^2.$$

Следователно

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^n y_i^0 m_i X_{ik}^2}{\sum_{i=1}^n m_i X_{ik}^2}. \quad (40)$$

Аналогично се извежда и изразът за константата

$$D_k = \frac{\sum_{i=1}^n v_i^0 m_i X_{ik}^2}{\sum_{i=1}^n m_i X_{ik}^2}. \quad (41)$$

При всички маси еднакви, изразите за означенията C_k и D_k приемат вида

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^n y_{i0}^0 m_i X_{ik}}{\sum_{i=1}^n m_i X_{ik}^2}, \quad D_k = \frac{\sum_{i=1}^n v_{i0}^0 m_i X_{ik}}{\sum_{i=1}^n m_i X_{ik}^2}. \quad (42)$$

При известни C_k и D_k , константите A_k и λ_k се определят по изразите (38). С това свободните трептения са окончателно определени.

Трептения на масовата система с n степени на свобода

Уравнение на движението на всяка една от масите - m_i , ($i=1, \dots, n$)

Записва се векторът на собствените форми на системата с n степени на свобода.

Съставя се матрица на собствените форми - $[X]_{(n,n)}$. Всеки стълб на матрицата представя един от собствените вектори

$$\{X\} = \{\{X_1\} \{X_2\} \dots \{X_j\} \dots \{X_n\}\} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1j} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2j} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i1} & X_{i2} & \dots & X_{ij} & \dots & X_{in} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nj} & \dots & X_{nn} \end{bmatrix}. \quad (43)$$

Трептения на цялата масова система с n степени на свобода

$$\{y\} = \begin{bmatrix} y_1(t) \\ y_2(t) \\ \vdots \\ y_i(t) \\ \vdots \\ y_n(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & \dots & X_{1j} & \dots & X_{1n} \\ X_{21} & X_{22} & \dots & X_{2j} & \dots & X_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{i1} & X_{i2} & \dots & X_{ij} & \dots & X_{in} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ X_{n1} & X_{n2} & \dots & X_{nj} & \dots & X_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A_1 \sin(\omega_1 t + \lambda_1) \\ A_2 \sin(\omega_2 t + \lambda_2) \\ \vdots \\ A_i \sin(\omega_i t + \lambda_i) \\ \vdots \\ A_n \sin(\omega_n t + \lambda_n) \end{bmatrix}. \quad (44)$$

Уравнение на трептенето на отделната m_i , ($i=1, \dots, n$) е

$$y_i(t) = A_1 X_{i1} \sin(\omega_1 t + \lambda_1) + \dots + A_j X_{ij} \sin(\omega_j t + \lambda_j) + \dots + A_n X_{in} \sin(\omega_n t + \lambda_n) \quad (45)$$

или съкратено

$$y_i(t) = \sum_{j=1}^n A_j X_{ij} \sin(\omega_j t + \lambda_j). \quad (46)$$

С векторните форми (44) и (46) трептеията на цялата масова система с n степени на свобода и на всяка от отделните маси са напълно определени.

Литература

1. Върбанов, Хр. 1987 *Устойчивост и динамика на еластичните системи*, София, Държавно издателство "Техника".

Liliya B. Petrova
VTU "T. Kableshkov"

Dep. "Mechanics",

158 Geo Milev Str., Sofia 1574, Bulgaria

e-mail: lbphr@abv.bg



ПРИНУДЕНИ НЕЗАТИХВАЩИ ТРЕПТЕНИЯ НА СИСТЕМИ С КРАЕН БРОЙ СТЕПЕНИ НА СВОБОДА

Лилия Петрова

CONSTRAINED VIBRATIONS FRAME SYSTEMS WITH ENDING NUMBER DEGREES OF FREEDOMS

Liliya Petrova

ABSTRACT: It is investigated constrained vibrations of frame systems with ending number degrees of freedoms. It is followed the equations and dependences of the solution in the right and turn form of equations at the motion. It is write a system equations of constrained vibrations, also are discus his specialities. It is indicated the possibilities for falling the system in resonans. It is examination the expressions for determined amplitudes of the displacements, mass's inertial forces and the internal forces in the system. It is made an analysis a method's in application for solved the frame systems. It is made a non-evident in parallel comparison on a method in the right and turn form of vibrations.

Key words: frame systems, ending number degree of freedoms, constrained non-quietly vibrations

Основни положения

Предполага се, свободните трептения на системата са изследвани, определени са честотите, собствените вектори, собствените форми.

Върху системата действат хармонично изменящи се във времето товари, с еднаква ъглова честота

$$\{F(t)\} = \{F\} \sin \theta t = \{F_1 \ F_2 \ \dots \ F_n\} \sin \theta t, \quad (i=1,2,\dots,n), \quad (1)$$

където

$\{F_i\}$ са амплитудните стойности на външните динамични товари;

θ е честота на външните динамични товари, респективно на принудените трептения.

Права форма на уравненията на движение

Матрично диференциално уравнение на принудените трептения

Матричното уравнение представлява система от n - линейни обикновени диференциални уравнения

$$[C] \left\{ \ddot{y} \right\} + \{y\} = [\delta] \{F\} \sin \theta t \quad (2)$$

В разгърнат форма уравнението (2) се представя във вида

$$\sum_{k=1}^n \delta_{ik} m_k \ddot{y}_k + y_i = \sum_{k=1}^n \delta_{ik} F_k \sin \theta t, \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (3)$$

Въвежда се означение за краткост

$$\sum_{k=1}^n \delta_{ik} F_k = \Delta_{iF}, \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (4)$$

В записания израз Δ_{iF} е преместване на приложната точка на масата m_i по направление на y_i , предизвикано от статическото действие на всяка от амплитудните стойности на външните сили $\{F_k\}$, $(k=1,2,\dots,n)$. Уравнението на принудените трептения приема вида

$$\sum_{k=1}^n \delta_{ik} m_k \ddot{y}_k + y_k = \Delta_{iF} \sin \theta t, \quad (i=1,2,\dots,n). \quad (5)$$

Частният интеграл на уравнението (3) се търси във вида на дясната част

$$\bar{y}_k(t) = \bar{X}_k \sin \theta t. \quad (6)$$

Инерционната сила, която се развива в масата m_k при движението $\ddot{y}_k$, е

$$S_k(t) = -m_k \ddot{y}_k \theta^2, \\ S_k(t) = \bar{X}_k m_k \theta^2 \sin \theta t = S_k \sin \theta t. \quad (7)$$

В израза (7) амплитудата на инерционната сила, действаща върху масата m_k , $(k=1,2,\dots,n)$, се записва във вида

$$S_k = \bar{X}_k m_k \theta^2. \quad (8)$$

След заместване на преместването $\bar{y}_k(t) = \bar{X}_k \sin \theta t$ (6) и инерционната сила (7) в разгърнатата форма на уравнението на принудените трептения (5) и от

$$\bar{X} = \frac{S_k}{m_k \theta^2} \quad (9)$$

се получава системата уравнения на принудените трептения

$$\left(\sum_{k=1}^n \delta_{ik} S_k - \frac{1}{m_i \theta^2} S_i + \Delta_{iF} \right) \sin \theta t = 0, \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (10)$$

Системата уравнения на принудените трептения (10) се удовлетворява за всяко t , когато изразът в скобите е равен на нула

$$\sum_{k=1}^n \delta_{ik} S_k - \frac{1}{m_i \theta^2} S_i + \Delta_{iF} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, n). \quad (11)$$

Системата (11) се записва в следния развит вид

$$\delta_{i1} S_1 + \delta_{i2} S_2 + \dots + \delta_{in} S_n + \Delta_{iF} = 0, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (12)$$

Въвежда се за краткост следното означение

$$\delta_{ii}^* = \delta_{ii} - \frac{1}{m_i \theta^2}, \quad \delta_{ii}^* = \delta_{ii} - \chi_i, \quad \chi_i = \frac{1}{m_i \theta^2} \quad (13)$$

Следователно за определяне амплитудните стойности на инерционните сили S_k , ($k=1, 2, \dots, n$) се получава система от n линейни нехомогенни алгебрични уравнения

$$\begin{bmatrix} (\delta_{11} - \chi_1) & \delta_{12} & \dots & \delta_{1n} \\ \delta_{21} & (\delta_{22} - \chi_2) & \dots & \delta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{n1} & \delta_{n2} & \dots & (\delta_{nn} - \chi_n) \end{bmatrix} \neq 0. \quad (14)$$

В съкратен запис изразът (14) може да се запише и във вида

$$\begin{bmatrix} \delta_{11}^* & \delta_{12} & \dots & \delta_{1n} \\ \delta_{21} & \delta_{22}^* & \dots & \delta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \delta_{n1} & \delta_{n2} & \dots & \delta_{nn}^* \end{bmatrix} \neq 0 \quad (15)$$

При $\chi = \chi_k$, ($k=1, 2, \dots, n$) детерминантата на системата става равна на нула, амплитудните стойности на инерционните сили S_k , ($k=1, 2, \dots, n$) получават безкрайно големи или неопределени стойности. Когато честотата θ на принудените трептения съвпада с някоя от собствените честоти на системата ω_k , ($k=1, 2, \dots, n$) системат изпада в резонанс. Система с n степени на свобода има n собствени честоти ω_k , ($k=1, 2, \dots, n$), следователно съществуват n възможности за резонанс.

От решението на системата се определят коефициентите χ_k , ($k=1, 2, \dots, n$), амплитудните стойности на преместванията, на инерционните сили и на усилията в прътовата система.

Обратна форма на уравненията на движение

Методът в тази форма се основава на условието за динамично равновесие на всяка от масите m_i , ($i=1, 2, \dots, n$) при движението ѝ по направление на съответната ѝ степен на свобода.

Матричното диференциално уравнение на принудените трептения има вида

$$[m] \ddot{y}(t) + [r] \dot{y}(t) = \{F(t)\}. \quad (16)$$

Уравнението представлява система от n линейни обикновени диференциални уравнения.

Системата канонични диференциални уравнения на принудените трептения, изведена по метода на преместванията, в развит вид приема вида

$$\sum_{k=1}^n m_k \ddot{y}_k + \sum_{k=1}^n r_{ki} y_k = F_k(t), \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (17)$$

Общият интеграл на нехомогенното диференциално уравнение (17) се търси във вида

$$\{y(t)\} = \{X\} \sin \theta t, \quad (18)$$

където преместването на отделната маса

$$y_k(t) = X_k \sin \theta t. \quad (19)$$

Частният интеграл нехомогенното диференциално уравнение на принудените трептения (17) се търси във вида на дясната част на уравнението

$$\bar{y}_k(t) = X_k \sin \theta t \quad (20)$$

Производни на преместването (скорост, ускорение)

$$\dot{y}_k(t) = X_k \cos \theta t, \quad \ddot{y}_k(t) = -X_k \sin \theta t. \quad (21)$$

Инерционната сила, която се развива в масата m_k по направление на движението ѝ, е

$$S_k(t) = -m_k \ddot{y}_k(t) \quad (22)$$

или

$$S_k(t) = -m_k \theta^2 X_k \sin \theta t,$$

$$S_k(t) = S_k \sin \theta t,$$

където S_k е амплитудната стойност на инерционната сила, която се развива в масата m_k при трептенето ѝ.

След заместване преместванията $y_k(t)$ и инерционната сила $S_k(t)$ в уравнението на принудените трептения (17) се получава

$$\sum_{k=1}^n (r_{ki} - m_k \theta^2) X_k \sin \theta t = F_k(t) \sin \theta t, \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad (23)$$

Записани в матрична форма, уравненията на принудените трептения приемат вида

$$([r] - [m]\theta^2)\{X\}\sin\theta t = \{F\}\sin\theta t \quad (24)$$

В разгърнат вид

$$\begin{bmatrix} (r_{11} - m_1\theta^2) & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & (r_{22} - m_2\theta^2) & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & (r_{nn} - m_n\theta^2) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \dots \\ X_n \end{Bmatrix} \sin\theta t = \begin{Bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ \dots \\ F_n \end{Bmatrix} \sin\theta t \quad (25)$$

За краткост се въвежда означението

$$r_{ii}^* = r_{ii} - m_i\theta^2, \quad (i=1,2,\dots,n) \quad (26)$$

За определяне амплитудните стойности на преместванията се получава линейна нехомогенна система от n канонични уравнения. По вида си тя съответства на системата уравнения на метода на преместванията (деформационен метод). В нея коефициентите r_{ki} са възлови сили (реакции) в k -та вложена връзка по направление на движението на масата m_k , предизвикана от преместване $Z_k=1$ в същото направление. Различаване се само по смисъла на коефициентите от главния диагонал на системата $r_{ii}^* = r_{ii} - m_i\theta^2$. Неизвестните X_i не са кинематически неопределими величини. Величините X_i са амплитудни стойности на преместванията. Матрицата на коефициентите на системата канонични уравнения на принудените трептения се означава с $[k]$ - матрица на коравина на метода на преместванията в динамиката на принудените трептения на системите с краен брой степени на свобода. Системата има единствено решение, когато детерминантата ѝ е различна от нула.

$$\det[k] \neq 0,$$

$$\begin{bmatrix} (r_{11} - m_1\theta^2) & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & (r_{22} - m_2\theta^2) & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & (r_{nn} - m_n\theta^2) \end{bmatrix} \neq 0 \quad (27)$$

В записаната система се означава $\chi(\theta) = m\theta^2$.

Коефициентите r_{ik} на метода на преместванията съдържат множител EI_n . След умножение на уравненията по съответствие на $\frac{I_c m_n}{I_n m_c}$, където I_c е сравнителен инерционен момент, m_c - сравнителна съсредоточена маса, n е индекс на инерционния момент в n -тия участък,

съответно на n -тата съсредоточената маса на изследваната система. Каноничните уравнения на принудените трептения на системата с n степени на свобода приема вида

$$\begin{bmatrix} \left(r_{11} - \chi_\theta \frac{m_1}{m_c}\right) & r_{12} & \dots & r_{1n} \\ r_{21} & \left(r_{22} - \chi_\theta \frac{m_2}{m_c}\right) & \dots & r_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & \left(r_{nn} - \chi_\theta \frac{m_n}{m_c}\right) \end{bmatrix} \neq 0, \quad (28)$$

където

$$\chi_\theta = \frac{m_c \theta^2}{EI_c}. \quad (29)$$

Съпоставяне детерминантите на последните две системи уравнения показва, че те се различават само в означенията на $\chi_\theta = \frac{m_c \theta^2}{EI_c}$.

От решение на системата канонични уравнения на принудените трептения се определят амплитудните стойности на преместванията

$$\{X\} = [K]^{-1} \{F\} \quad (30)$$

Съвпадане честотата θ с някоя от собствените честоти ω_i , ($i=1,2,\dots,n$) привежда системата в състояние на резонанс. В система с n степени на свобода съществуват n собствени честоти ω_i , ($i=1,2,\dots,n$). Следва съществуват n различни стойности на ω , при които е възможен резонанс.

Следва определяне амплитудните стойности на инерционните сили S_k (8).

Амплитудни стойности на разрезните усилия

$$M = M_f + \sum_{k=1}^n M_k S_k,$$

$$Q = Q_f + \sum_{k=1}^n Q_k S_k, \quad N = N_f + \sum_{k=1}^n N_k S_k \quad (31)$$

Записаните изрази се различават от аналогичните в строителната механика. Диаграмите M_f , Q_f , N_f са усилия в действителната система от действие на амплитудните стойности F_i , ($i=1,2,\dots,n$) на външните динамични товари, M_i , Q_i , N_i , са усилия в действителната система вследствие статическото действие на сили $S_i=1$, действащи в приложната точка на масата m_i ,

($i=1,2,\dots,n$) по направление на движението същата маса..

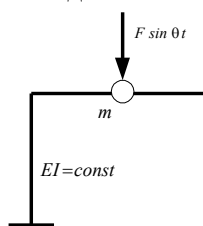
В случая на свободни трептения $\{F(t)\}=0$, с коефициенти $r_{ii}^* = r_{ii} - m\omega^2$, честотите на свободните трептения се определят от условието $\det[k]=0$ (уравнение на честотите).

Анализ на метода в прилагане

Геометрията, материалните характеристики и натоварването на системата са известни.

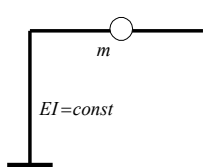
Определяне на честоти, периоди на свободните трептения. Построяване диаграми на амплитудните стойности на вътрешните усилия от динамичен товар $F_i(t)=F_i \sin \theta t$.

Исходна система

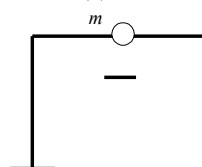


Фиг. 1

Степени на свобода



Фиг. 2



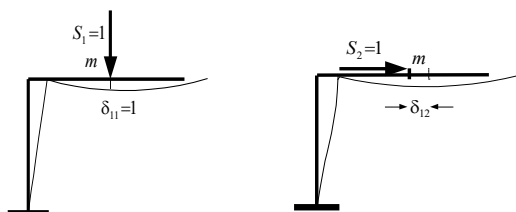
Фиг. 3

Системата е с две степени на свобода.

Масата m може да се премества в хоризонтално и вертикално направление.

За системата от Фиг.1

Състояние сили $S_i=1$

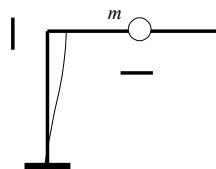


Фиг. 4

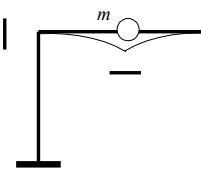
Системата от фиг.4 е един път статически неопределима – съгласно метода на силите.

Системата от фиг.4 е два пъти кинематически неопределима – деформационен метод.

За системата от Фиг.3



Фиг. 5



Фиг. 6

Системата от фиг.5 е три пъти статически неопределима – по силов метод. Системата е е два пъти кинематически неопределима – по деформационен метод.

В правата форма на уравненията на движение целесъобразен за динамично изследване на системата е методът на силите.

В обратната форма на уравненията на движение целесъобразен за динамично изследване на системата е деформационния метод.

Амплитудите на инерционните сили се определят от уравнения на принудените трептения, различни по запис за двете форма на метода.

Изследването на системата продължава по целесъобразната форма на метода с оглед по-малко изчислителна работа.

Литература

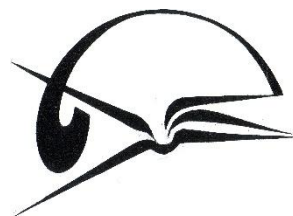
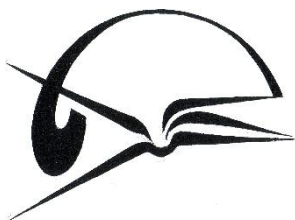
1. Върбанов, Хр. 1987 *Устойчивост и динамика на еластичните системи*, София, Държавно издателство "Техника".

Liliya B. Petrova
VTU "T. Kableshev"

Dep. "Mechanics",

158 Geo Milev Str., Sofia 1574, Bulgaria

e-mail: lbphr@abv.bg



ИНДУСТРИАЛНИ ТЕХНОЛОГИИ

Технически редактор
Иван Димитров

Художник на корицата
Красимир Николов

Издателство
Бургаски държавен университет
„Проф. д-р Асен Златаров”
Формат – 206 / 290

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES

Technical Editor
Ivan Dimitrov

Cover Design
Krasimir Nikolov

House Press
Burgas State University
Prof. Dr Assen Zlatarov University
Format – 206 / 290