

СЪДЪРЖАНИЕ

Изследване на влиянието на захранващото напрежение върху режима на работа на термоелектрически хладилник Анатолий Александров, Ивайло Беловски	7
Изследване на възможността за подобряване на фазовата стабилност на спирт-бензинови смеси Антон Паличев, Йорданка Ташева, Тодор Паличев	13
Математически модел за изследване на преходни процеси в линейна електрическа верига от втори ред Вера Мечкова, Лилия Станева, Благой Мечков	17
Изследване предшествениците на мутагенни вещества в месни продукти Диана Инджелиева	21
Определяне съдържанието на полициклични ароматни въглеводороди във варено-пушени колбаси Диана Инджелиева	25
Характеризиране на продукти от силиций-съдържащи отпадъци от селското стопанство обработени с магнезиев и оловен оксид Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Галина Йорданова	28
Нови тенденции в управление на качеството в лаборатории за изпитване на нефт, горива и масла Добромир Йорданов	33
Пазар на бизнес интелигентни системи Дорина Кабакчиева	39
Определяне на състава на биодизелови горива чрез газ хроматографски методи Зиля Мустафа, Румяна Милина	48
Използване на Байесови мрежи в диагностиката на заболявания, проявяващи се с увеличена сянка на медиастинума Людмила Димитрова, Олга Голубева	56
Вероятностен графичен модел за оценка на риска от развитие на диабет тип 2 Людмила Димитрова, Олга Голубева	65
Прогнозиране на мутагенен ефект на лекарствени препарати чрез компютърни методи Милен Тодоров	74
Геоложка и техноложка характеристика на индустриални минерали в площ „Болярка”, разположена на община Болярско област Ямбол от габродиоритови порфирити и базалти в находище Болярка Милувка Станчева, Цветан Димитров	80

Биохимични свойства на ендоксилазази от <i>Aspergillus Niger</i> A-3 Надка Бакалова, Светла Петрова, Димитър Колев	86
Ксиланази от <i>Aspergillus Awamori</i> : каталитични свойства и механизъм Надка Бакалова, Светла Петрова, Димитър Колев	91
Разработка информационной подсистемы графического отображения характеристики ленточных конвейеров при их проектировании Николай Киктев	95
Изследване на технологичния риск в инсталация за регенерация на отработена сярна киселина в „Лукойл Нефтохим Бургас” АД по метода Мозар Петранка Пипева, Пламена Атанасова, Сабина Недкова, Борислав Караиванов	99
Изчислителна оценка на процесите на изпарение от повърхността на Атанасовско езеро Радостин Куцаров, Иван Чобанов	106
Квантовохимично изследване на $[\text{Fe}(\text{3-амино-1,2,4-триазол})_3]^{2+}$ чрез теорията на функционала на плътността Румяна Янкова	113
Анализ на причините за трудови злополуки и оценка на риска в клиника за добив на червено месо Сабина Недкова, Пламена Атанасова, Маруся Любчева, Петранка Пипева, Владимир Иванов	121
Кинетика на неизотермно разлагане на продуктите от гликолизата на отпадъчен полиетилентерефталат и суров глицерол Светлана Гениева, Никола Тодоров, Славка Стамболова	126
Фотоокислително разрушаване с УВ-светлина на полипропилен, иницирано от железен (III) ацетилацетонат като про-оксидант Стилияна Михалева, Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов	133
Кинетика на извличане на каротеноиди от кожици на български сортове домати – моделиране на процеса Цветко Прокопов, Милена Николова	139
Моделиране на пасивна система на четвърт модел на автомобил с matlab във връзка със семинарни упражнения по теория на автомобила Юлиян Петров, Лилия Станева, Станчо Едрев	145

TABLE OF CONTENTS

Study of the Influence of Power Supply on Thermoelectric Cooler's Operating Mode Anatoliy Aleksandrov, Ivaylo Belovski	7
Investigation of Possibility for Improving of Phase Stability of Gasoline-Alcoholic Blends Anton Palichev, Yordanka Tasheva, Todor Palichev	13
Mathematical Models for Examination of Transients Processes in Electric Circuits of Second Order Vera Mechkova, Liliya Staneva, Blagoi Mechkov	17
Study on the Precursors of Mutagenic Substances in Meat Products Diana Indzhelieva	21
Determination of Polycyclitic Aroma Carbohydrates in Cooked- Smoked Sausages Diana Indzhelieva	25
Characterization of Silica Material from Magnesium and Lead Oxide Treated with Agriculture Waste Dobromir Yordanov, Zlatotsvet Tsonev, Galina Yordanova	28
New Trends in Quality Management in Laboratories for Testing Crude Oil, Fuels and Lubricants Dobromir Yordanov	33
BI Software Market Dorina Kabakchieva	39
Determination of Biodiesel Fuel Compositions by Gas Chromatographic Methods Zilya Mustafa, Romyana Milina	48
Using Bayesian Networks in the Diagnosis of Diseases that Manifest with Increased Shadows of the Mediastinum Lyudmila Dimitrova, Olga Golubeva	56
Probabilistic Graphical Model for Risk Assessing of Developing Diabetes Type 2 Lyudmila Dimitrova, Olga Golubeva	65
In Silico Prediction of the Mutagenic Potential of Pharmaceuticals Milen Todorov	74
Characteristics of Geology and Technology of Industrial Minerals in Area Bolyarka Located in the Municipality of Bolyarovo Yambol from Gabbro Dioritis Porphyrites and Basalts from the Field Bolyarka Milluvka Stancheva, Tsvetan Dimitrov	80
Biochemical Properties of Endoxylanases from <i>Aspergillus Niger</i> A-3 Nadka Bakalova, Svetla Petrova, Dimitar Kolev	86
<i>Aspergillus Awamori</i> Xylanases: Catalytic Properties and Mechanism Nadka Bakalova, Svetla Petrova, Dimitar Kolev	91

Development of Information Subsystem of Graphical Display of Belt Conveyor Characteristics in Their Design Nikollay Kiktev	95
Study of Technological Risk Installation and Regeneration of Spent Sulfuric Acid in „Lukoil Refinery Burgas” in the Method Mozar Petranka Pipeva, Plamena Atanasova, Sabina Nedkova, Borislav Karaivanov	99
Computational Evaluation of Evaporation Processes From Surface of Atanasovsko Lake Radostin Kutsarov, Ivan Chobanov	106
Quantum Chemical Study on $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-Triazole})_3]^{2+}$ by Density Functional Theory Rumyana Yankova	113
Analysis of the Causes of Accidents at Work and Risk Assessment in a Slaughterhouse for Extraction of Red Meat Sabina Nedkova, Plamena Atanasova, Marusya Lybcheva, Petranka Pipeva, Vladimir Ivanov	121
Kinetic of Non-Isothermal Degradation of the Products from the Glycolysis of Pet Waste and Crude Glycerol Svetlana Genieva, Nikola Todorov, Slavka Stambolova	126
Photooxidative Degradation with UV- Light of Polypropylene, Induced by Iron (III) Acetylacetonate as Pro-Oxidant Stiliyana Mihaleva, Dimitrina Kiryakova, Atanas Atanassov	133
Kinetics of the Extraction of Carotenoids from the Peels of the Bulgarian Tomato Varieties – Process Modeling Tsvetko Prokopov, Milena Nikolova	139
Modelling of Passive System of Quarter Car Model with Matlab in Relation to Seminar Exercises in Theory of Automobile Yulian Petrov, Liliya Staneva, Stancho Edrev	145



ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЛИЯНИЕТО НА ЗАХРАНВАЩОТО НАПРЕЖЕНИЕ ВЪРХУ РЕЖИМА НА РАБОТА НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИ ХЛАДИЛНИК

Анатолий Александров, Ивайло Беловски

STUDY OF THE INFLUENCE OF POWER SUPPLY ON THERMOELECTRIC COOLER'S OPERATING MODE

Anatoliy Aleksandrov, Ivaylo Belovski

ABSTRACT: Thermoelectric modules are solid state devices that convert thermal energy from a temperature gradient into electrical energy (Seebeck effect) or convert electrical energy into a temperature gradient (Peltier effect). List limited information about design parameters and characteristics of thermoelectric modules makes it necessary to examine their basic and most important static characteristics and parameters. The purpose of this article is to develop and study thermoelectric battery (TEB) based on thermoelectric module.

Keywords: thermoelectric modules, peltier module, cooling devices.

Въведение

Термоелектрическите преобразуватели на енергия са елементи, които пряко преобразуват температурната разлика в електрическа енергия или електрическата енергия в температурен градиент. Те могат да бъдат разделени на три основни групи (Анатычук, 2003):

- Термоелектрически генератори;
- Термоелектрически хладилници;
- Термоелектрически нагреватели.

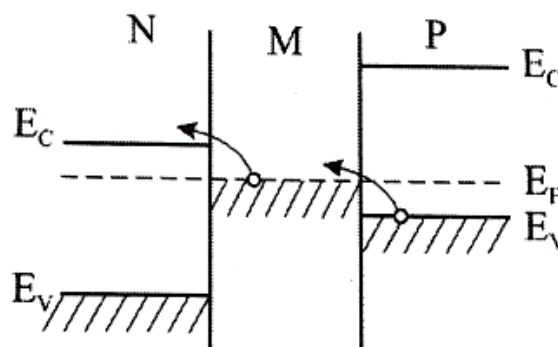
Първата група използва ефекта на Зеебек, който се състои в директно превръщане на съществуващите в природата и в резултат на човешката дейност температурни разлики ΔT , в електрическа мощност.

Този ефект за първи път е открит случайно от германско-естонския физик Томас Йохан Зеебек през 1821 г., който установил, че между двата края на метална пръчка се появява напрежение, когато в нея съществува температурна разлика ΔT . Това напрежение се нарича термо електродвижещо напрежение - термо Е.Д.Н..

Втората и третата група термоелектрически преобразуватели използват ефекта на Пелтие който се състои в поглъщане и отделяне на топлина в контактите между метала и полупроводниците. В кой край ще се поглъща или отделя топлина, зависи от посоката на тока (Александров, 2012).

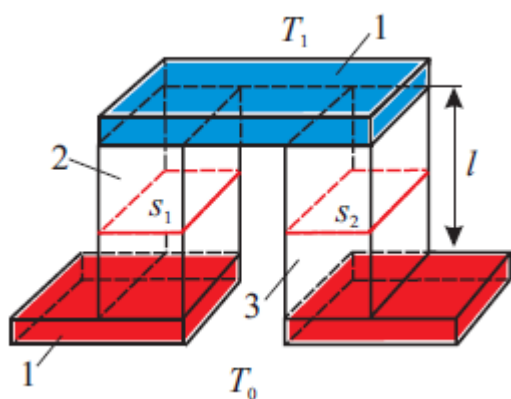
Ефекта на Пелтие се обяснява с опростената зонна диаграма на контакта N полупро-

водник – Метал – P полупроводник (фиг.1). Електроните поглъщат енергия (в случая топлина) при движението си от по-ниски към по-високи енергийни нива. Това води до охлаждане на контакта. При обратна посока на тока електроните слизат на по-ниски енергийни нива, отдавайки топлина в зоната на контакта, и по този начин го загряват.



Фиг.1 Зонна диаграма на контакта N полупроводник – Метал – P полупроводник

Ако през един такъв термоелемент (фиг.2), поставен при нормална постоянна температура се пропусне електрически ток I от N към P полупроводника, след много кратко време (няколко секунди) се установява, че горния край се е охладил до температура T_1 - по-ниска от околната, а долният се е загрял до температура T_0 - по-висока от околната.



Фиг.2 Модел на термоелектрически хладилник

1 – метални пластини; 2, 3 – полупроводници с N и P тип проводимост

През последните години, термоелектрическото охлаждане намира все по – широко приложение. Това е сравнително нова тенденция в хладилната техника, която се занимава с понижаване и стабилизиране на температурата в сравнително малки затворени пространства. Термоелектрическите модули имат няколко неуспорими предимства, като: просто устройство и малки габаритни размери; надеждност на конструкцията и дълъг срок на експлоатация (над 200000 часа); точно поддържане и плавно регулиране на температурата; липса на движещи се части и вредни за околната среда хладилни агенти; ниска консумация; висока ефективност – до няколко стотин вата и др. (. <http://www.huimao.com>, 2015).

Данните за конструктивните характеристики и параметри на произвежданите термоелектрически модули (ТЕМ) са недостатъчни. Тъй като, ТЕМ е основен конструктивен елемент при проектирането на термоохладителни устройства, се налага да бъдат направени по-обстойни изследвания на неговите основни статични характеристики и параметри.

Цел на настоящата разработка е да се изследва термоелектрическа батерия (ТЕБ) на базата на термоелектрически модул на Пелтие и експериментално да се установи оптималното захранващо напрежение, при което се постига максимално охлаждане на затворен обем.

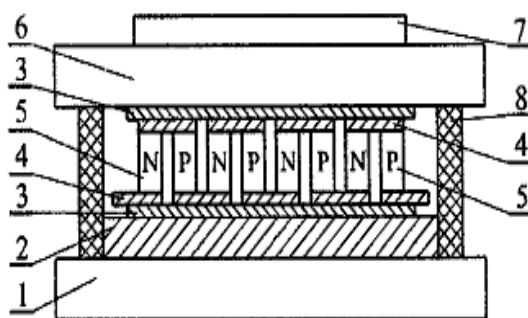
Експеримент

За провеждане на експеримента се използва термоелектрическа хладилна система, осигуряваща необходимата термостабилизация.

Тя се състои от ТЕБ и термостатиран съд с работен обем 10 литра, изграден от двойни стени, между които е вграден термоизолационен слой. В съда се разчита единствено на естественната конвекция и липсва допълнителна вентилация.

Основен възел на термоелектрическата хладилна система е термоелектрическата батерия, в която е вграден термоелектрически преобразувател на енергия - модул на Пелтие (фиг. 3).

За нормална работа на ТЕМ е необходимо да се осигури ефективен топлообмен между горещата и студената му страна.



Фиг.3 Термоелектрическа батерия

За тази цел се използват подходящи радиатори 1 и 6 и вентилатор 7 за горещия край. За отвеждане на топлината между радиатора и ТЕМ на Пелтие се използва топлоотводът 2. Той се монтира към студената страна на модула на Пелтие, поради по-малката плътност на топлинния поток. Топлоизолационният слой 8 служи за намаляване на топлообмена между горещия и студения радиатор на ТЕБ.

ТЕМ на Пелтие е изграден от множество термоелектрически елементи, свързани последователно в електрическа и топлинна верига. Те са монтирани между две успоредни керамични плочи 3 с висока топлопроводимост. Самият термоелемент (най-малката градивна част на ТЕМ на Пелтие) се състои от P и N полупроводници 5 с правоъгълна форма, свързани с метален мост 4.

При анализа на елементарния модел от фиг. 2, се отчита ефекта на Пелтие и отделената топлина на Джаул, а ефекта на Томпсън се пренебрегва. В този случай се смята, че половината топлина на Джаул се пренася към студената страна, а другата половина – към горещата.

Топлинната мощност, погълната от студения край е:

$$Q = -\Pi + 0.5rI^2, \quad (1)$$

където, Π - коефициент на Пелтие, r - съпротивлението на термоелемента, I - токът през него.

Ако температурната разлика ΔT е максимална ($(\Delta T = T_0 - T_1)$ и $Q_0 = 0$, т.е. липса на топлинен товар), то уравнението на топлинния баланс на студения край е:

$$-k_0\Delta T = -\Pi + 0.5rI^2, \quad (2)$$

където, k_0 - коефициент на топлопроводимост на клоновете.

От (1) и (2) следва:

$$I_{opt} = \frac{\Pi}{r} \quad (3)$$

$$Q_{max} = \frac{\Pi^2}{2r} \quad (4)$$

Максималната температурна разлика е равна на:

$$\Delta T_{max} = \frac{\Pi^2}{2k_0r}, \quad (5)$$

където,

$$r = l \left(\frac{1}{\sigma_1 s_1} + \frac{1}{\sigma_2 s_2} \right), \quad k_0 = \frac{1}{l} (k_1 s_1 + k_2 s_2) \quad (6)$$

σ_1 , σ_2 - коефициенти на електропроводимост на клоновете; k_1 , k_2 - коефициенти на топлопроводимост.

Израз (5) може да се запише така:

$$\Delta T_{max} = 0.5Z_0T_1^2, \quad (7)$$

където,

$$Z_0 = \left[\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\sqrt{\frac{k_1}{\sigma_1}} + \sqrt{\frac{k_2}{\sigma_2}}} \right]^2, \quad (8)$$

Z_0 - качествено фактор на термоелемента; α_1 , α_2 - коефициенти на термо Е.Д.Н. на двата клон.

Минималната температура на хладната страна се определя от израза:

$$T_{1min} = \frac{\sqrt{1 + 2T_0Z_0} - 1}{Z_0}, \quad (9)$$

За оценка на максималната икономичност при работа се въвежда хладилен коефициент ε :

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{W}, \quad (10)$$

където,

$$W = rI^2 + (\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T, \quad (11)$$

W - консумирана електрическа мощност от термоелемента.

Оптимизацията по ток, при която $\varepsilon = \varepsilon_{max}$ е:

$$I_{opt} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{r \left[\sqrt{1 + 0.5Z_0(T_0 + T_1)} - 1 \right]}, \quad (12)$$

$$\varepsilon_{max} = \frac{T_1}{\Delta T} \frac{\sqrt{1 + 0.5Z_0(T_0 + T_1)} - T_0/T_1}{\sqrt{1 + 0.5Z_0(T_0 + T_1)} + 1}, \quad (13)$$

а, оптималното хранящо напрежение на термоелемента следва да бъде:

$$U_{opt} = \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{\sqrt{1 + 0.5Z_0(T_0 + T_1)} - 1}, \quad (14)$$

Работата на ТЕМ на Пелтие като охлаждащ елемент зависи до голяма степен от термоелектрическата ефективност на материалите и температурната разлика ΔT в двата края на ТЕМ (Ильярский, Удалов, 1970).

Температурната разлика от своя страна зависи пряко от постояннотоковия режим на работа на ТЕБ.

По време на експеримента са изследвани експлоатационните и преобразователни характеристики на синтезираната ТЕБ на основата на ТЕМ на Пелтие TEC1-12712 УК-0458. Каталожните данни на елемента са представени в таблица 1.

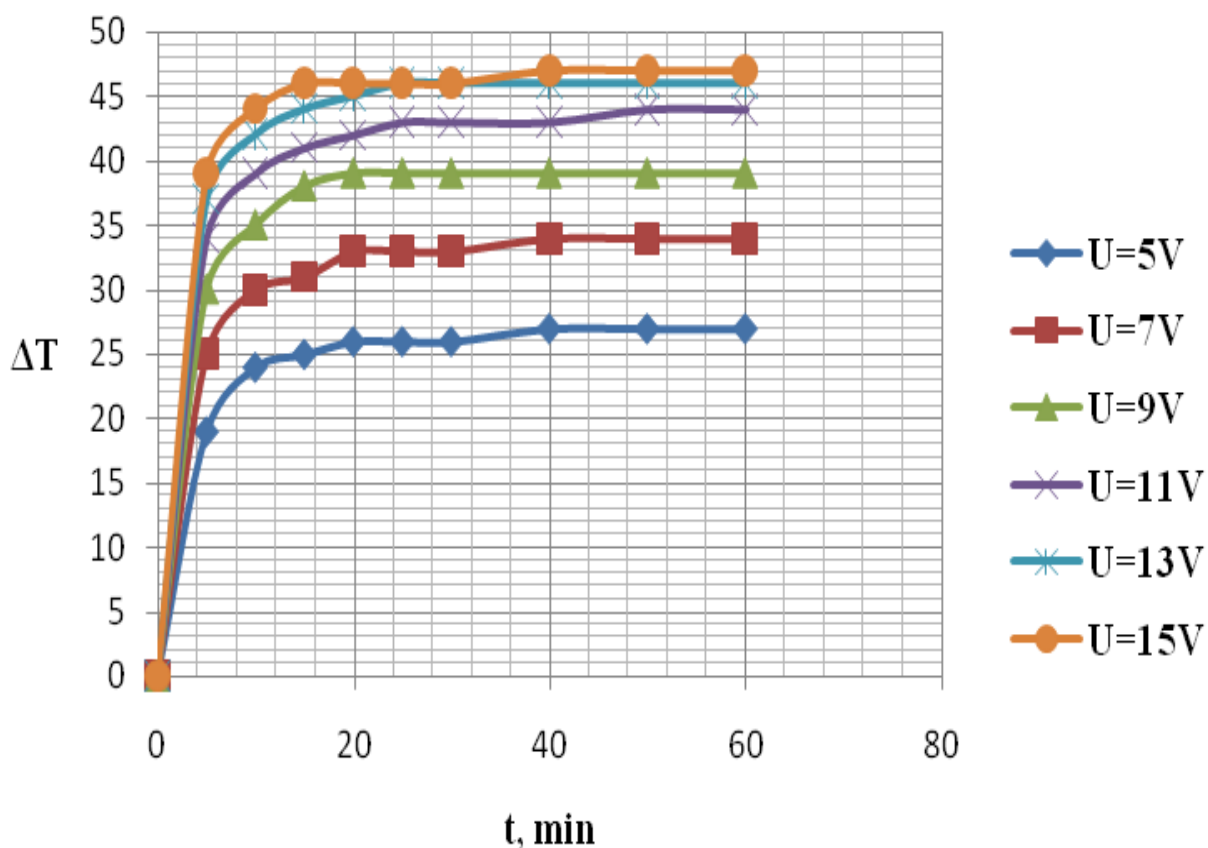
Таблица 1. Каталожни данни на елемент TEC1-12712

ТИП	Брой елементи	U_{max} (V)	I_{max} (A)	$\Delta T_{max(C)}$	Q_{max} (W)	ДхШхВ (mm)	R (Ω)
TEC1-12712	127	15,5	12	55	40,1	40×40×4,6	1,2

Резултати и обсъждане

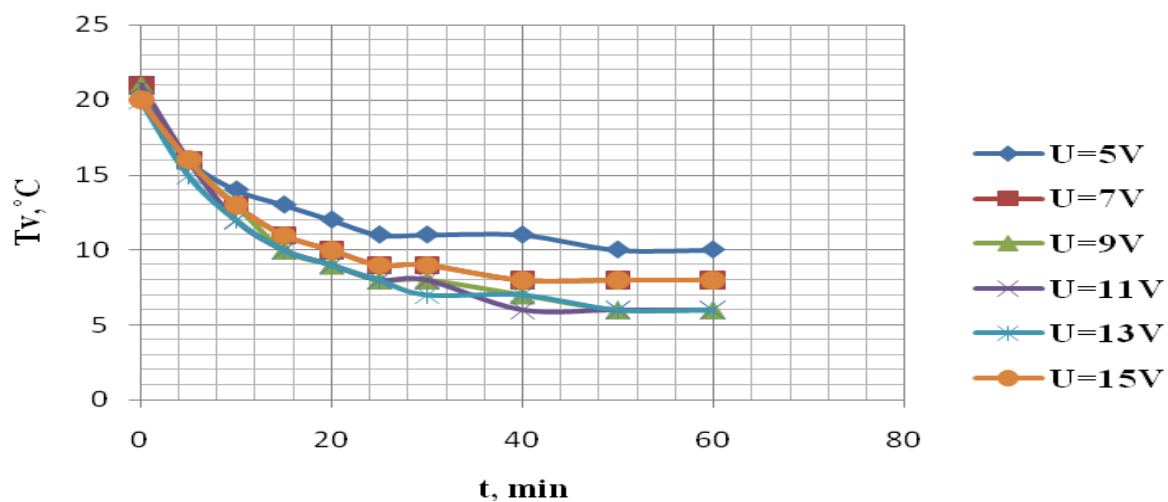
Проведени са редица измервания на температурите T_1 , T_0 и T_V при различни захранващи напрежения – от 5 до 15 волта, с цел намиране на оптималната стойност, при която се постига минимална температура на студентата страна $T_{1_{\min}}$ на TEM и минимална температура в затворения обем - T_V . Получените резултати са представени в графичен вид.

Преобразователните характеристики $\Delta T = f(t)$ при различни захранващи напрежения са показана на фиг. 4. Зависимостите са нелинейни и имат ясно изразен участък на насищане, който настъпва между петата и десетата минута след началото на експеримента. От графиката се вижда, че максимална температурна разлика ΔT се получава при максимално напрежение.

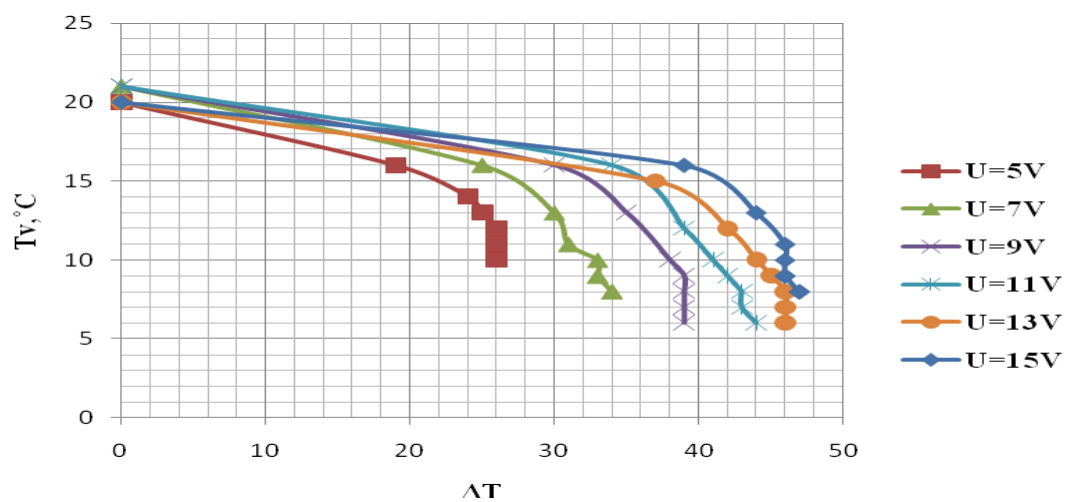


Фиг.4 Преобразователна характеристика $\Delta T = f(t)$, при $U_{\text{запр.}} = \text{const}$

На фиг.5 и фиг.6 е показано движението на температурата в обема T_V , в зависимост от времето t и температурната разлика ΔT .

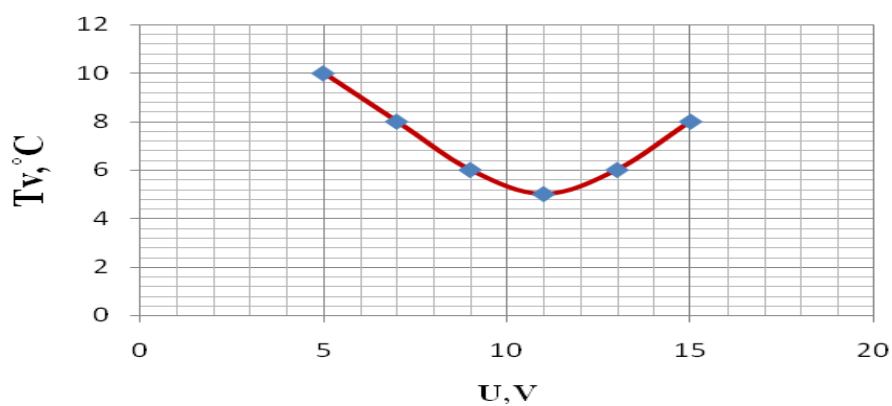


Фиг.5 Преобразователна характеристика $T_v = f(t)$ при $U_{запр.} = const$



Фиг.6 Преобразователна характеристика $T_v = f(\Delta T)$ при $U_{запр.} = const$

Зависимостта на температурата в обема T_v от захранващото напрежение е показана на фиг.7.



Фиг.7 Преобразователна характеристика $T_v = f(U)$

От получените експериментални резултати могат да се направят следните изводи:

1. Най – голяма температурна разлика ΔT между студената и горещата страна на ТЕБ се получава при максимално хранващо напрежение ($U = 15V$).
2. Минимална температурата в обема T_V не се постига при максимална ΔT (фиг.7). Това е така, защото с повишаването на температурата на горещата страна, поради топлопроводимост на клоновете се повишава и температурата на студената страна (Kasper, Boor, Wang et al., 2015).
3. Фиг.7 показва, че има стойност на хранващото напрежение, при която температурата в обема е най – ниска ($U = 11V$).

Заклучение

Получените експериментални резултати показват, че изследваната ТЕБ е подходяща за термостатиране на сравнително малки обеми. За постигане на максимално охлаждане е необходимо експериментално установяване на оптималното хранващо напрежение. Увеличаване на КПД на термоелектрическите елементи може да се постигне, както с използването на материали с по – висок качествен фактор Z_0 , който зависи пряко от термоелектрическата ефективност на материала, използван за клоновете, така и чрез увеличаване на температурната разлика ΔT .

Литература

1. Александров, А. 2012. *Полупроводникови елементи и интегрални схеми*. Габрово, ЕКС-ПРЕС.
2. Анатычук Л. И. 2003. *Термоелектрические преобразователи энергии*. Том 2. Киев, Институт Термоелектричества.
3. Ильярский, О.И., Х.П. Удалов. 1970. *Термоелектрические элементы*. Москва, Энергия.
4. Kasper B., J. de Boor, H. Wang, et al., 2015. *Measuring Thermoelectric Transport Properties of Materials*. Energy and Environmental Science 8, 423.
5. Standard Common Thermoelectric Cooling Module. 2015. <http://www.huimao.com>

Проф. д-р Анатолий Александров
Технически Университет - Габрово
Катедра: Електроника
Адрес: Габрово, ул., „Хаджи Димитър” №4
e-mail: alex@tugab.bg

Маг. инж. Ивайло Беловски
Университет „Проф. Д-р Ас. Златаров”
Катедра: Електроника, Електротехника и
Машинознание.
Адрес: Бургас, бул. „Проф. Якимов” №1
e-mail: ivbel@abv.bg



ИЗСЛЕДВАНЕ НА ВЪЗМОЖНОСТТА ЗА ПОДОБРЯВАНЕ НА ФАЗОВАТА СТАБИЛНОСТ НА СПИРТ-БЕНЗИНОВИ СМЕСИ

Антон Паличев, Йорданка Ташева, Тодор Паличев

INVESTIGATION OF POSSIBILITY FOR IMPROVING OF PHASE STABILITY OF GASOLINE-ALCOHOLIC BLENDS

Anton Palichev, Yordanka Tasheva, Todor Palichev

ABSTRACT: *The present article considers the possibility for improving of phase stability of contemporary gasoline-alcoholic blends by novel additives. The phase stability of initial gasoline-alcoholic blends was characterized without additives and then we investigated the behavior of gasoline-alcoholic blends with novel additives in different ratio.*

It was established that kind of petroleum gasoline and percent ratio of additives effected under phase stability significantly.

Keywords: phase stability, gasoline, contemporary gasoline blends

Въведение

Използването на минерални горива със съдържание на биокомпонент за целите на транспорта в България е задължително. Процентното съдържание на биокомпонент се увеличава периодично в съответствие с Европейската директива за възобновяема енергия и Закона за енергията от възобновяеми източници, в сила на територията на Република България [1].

Алкохолите са горивен източник и тяхното получаване не е ограничено във времето. Основни източници за получаването им са растителни продукти, което определя и алкохолите като биогорива [2].

Алкохолите могат да се използват като чисти горива за работа на двигатели с външно смесообразуване и принудително възпламеняване (бензинови ДВГ), а така също и смесени с традиционните бензини. Алкохолите имат високо октаново число (100-115 единици), което е изключително полезно в комбинация с нискооктановите бензини. Освен това трябва да се има предвид и фактът, че при изгарянето на алкохолите не се получават сажди в отработ газове (ОГ) на ДВГ [3].

Процесът за получаване на етанол е преобразуването на въглехидратите на биомасата в захар, а след това след ферментация се получава етанол. Когато етанолът се произвежда от целулозна биомаса (трева, стебла,

дървета и др.) той носи името биоетанол. Понятието биомаса включва всяка органична материя от растителен произход (различни видове селскостопански култури, храни, фуражи, горски продукти и остатъци от обработката им, остатъци от селско – стопански реколти, водни култури, битови отпадъци, животински продукти и отпадъци) [4].

Алкохолите са използвани като гориво за ДВГ отдавна като смес с традиционните горива. Например често се използва смес 15 % етанол и 85 % бензин (E15); 85 % етанол и 15 % бензин (E85); 20 % етанол и 80 % бензин – т.нар. смес газохол (за Бразилия) и други [5].

Използването на метанол е ограничено в широката практика поради това, че е отровен. Но поради това, че има по-високо октаново число се използва при състезателните автомобили в чист вид или блендиран с бензин [6].

Експериментална част

За охарактеризирането на фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси бе изследвано тяхното поведение при ниски температури – до минус 35°C. Като количествена характеристика бе избрана температурата на помътняване ($T_{\text{пом}}$) и температурата на разслояване ($T_{\text{разсл}}$) на първоначално хомогенната система. Известно е, че температурата на помътняване характеризира началото на образуване на нова фаза. При температури ня-

колко градуса по-ниски от температурата на помътняване, системата се разсоява на две фази – прозрачен етанол и светло-жълта бензинова фаза. Именно тази температура представлява температурата на разсояване. Автомобилните бензини, съдържащи етанол, съгласно съвременните изисквания трябва да имат температура на помътняване по-ниска от -15°C и температура на начало на стабилизация по-ниска от -25°C . С цел изследване възможността за подобряване на фазовата стабилност бяха приготвени шест бензин-алкохолни смеси, получени от петролен бензин и различно количество биоетанол. Физикохимичните свойства на отделните компоненти, както и на самите смеси са отразени в [7].

В таблица 1 са отразени експериментални данни, относно температурата на помътняване и температурата на разсояване на изследваните образци.

От резултатите отразени в табл. 1 се вижда, че при намаляване на количеството на етанола в бензина и увеличаване на количеството на вода $T_{\text{пом}}$ и $T_{\text{разсл}}$ се увеличават, което показва, че фазовата стабилност се влошава.

Установено беше, че вида на базовия бензин е от съществено значение за фазовата стабилност на получените бензин-алкохолни смеси. Бензин-алкохолните смеси, получени от бензинов компонент, който съдържа по-голямо количество арени и алкени имат по-висока фазова стабилност при едно и също количество етанол. Алкените и арениите по-лесно се поляризират и вероятно образуват асоциати с етанола вследствие на междумолекулни сили.

Таблица 1. Температура на помътняване и на разсояване на изходните бензин-алкохолни смеси

Вид на пробата	$T_{\text{пом}}, ^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{разсл}}, ^{\circ}\text{C}$
Проба 1	Минус 6	Минус 16
Проба 2	Минус 11	Минус 19
Проба 3	Минус 15	Минус 21
Проба 4	Минус 3	Минус 14
Проба 5	Минус 7	Минус 17
Проба 6	Минус 11	Минус 19

С цел изследване възможността за подобряване на фазовата стабилност бяха използвани добавки, синтезирани от Радойкова и колектив чрез алкална деструкция на растителна биомаса, а именно технически хидролизиран лигнин (ТХЛ), по методика, описана в [8]. Получени са нискомолекулни фенолни съединения (НМФС) при прилагане на оптимални параметри на процеса – температура 180

$^{\circ}\text{C}$, продължителност 6 часа, 5% NaOH, които ние използвахме, като възможност за изследване подобряването на фазовата стабилност на спирт-бензинови системи и съкратено означихме, като добавки Rad-1 и Rad-2. Добавките Rad-1 и Rad-2 прибавяхме към изследваните образци в количество от 0.15 до 1.0 % , с цел установяване на оптималното количество необходима добавка за подобряване на фазовата стабилност на изследваните от нас бензин-алкохолните смеси.

В следващите таблици са отразени резултатите, получени при изследване на температурите на помътняване и разсояване на отделните изходни спирт-бензинови смеси, съдържащи различно количество от добавките Rad-1 и Rad-2.

Таблица 2. Температура на помътняване и температура на разсояване на Проба 1 с добавки

Количество добавка, %	$T_{\text{пом}}, ^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{разсл}}, ^{\circ}\text{C}$	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-6	-6	-16	-16
0,15	-6	-7	-17	-18
0,30	-7	-8	-19	-20
0,45	-9	-10	-23	-24
0,60	-12	-14	-25	-26
0,75	-16	-18	-27	-28
1,00	-25	-28	-30	-32

Таблица 3. Температура на помътняване и температура на разсояване на Проба 2 с добавки

Количество добавка, %	$T_{\text{пом}}, ^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{разсл}}, ^{\circ}\text{C}$	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-11	-11	-19	-19
0,15	-13	-14	-19	-20
0,30	-18	-19	-21	-21
0,45	-25	-26	-24	-26
0,60	-27	-28	-27	-29
0,75	-26	-30	-30	-32
1,00	-26	-32	-32	-34

Таблица 4. Температура на помътняване и температура на разсояване на Проба 3 с добавки

Количество добавка, %	$T_{\text{пом}}, ^{\circ}\text{C}$		$T_{\text{разсл}}, ^{\circ}\text{C}$	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-15	-15	-21	-21
0,15	-15	-16	-21	-21
0,30	-16	-17	-22	-23
0,45	-19	-20	-22	-24
0,60	-20	-22	-24	-25
0,75	-21	-24	-26	-27
1,00	-23	-25	-28	-30

Таблица 5. Температура на помътняване и температура на разслояване на Проба 4 с добавки

Количество добавка, %	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-3	-3	-14	-14
0,15	-5	-6	-16	-17
0,30	-10	-10	-18	-19
0,45	-12	-12	-20	-23
0,60	-15	-15	-23	-25
0,75	-17	-18	-26	-27
1,00	-18	-20	-30	-31

Таблица 6. Температура на помътняване и температура на разслояване на Проба 5 с добавки

Количество добавка, %	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-7	-17	-17	-17
0,15	-8	-18	-18	-19
0,30	-10	-20	-20	-20
0,45	-12	-22	-22	-23
0,60	-15	-23	-23	-25
0,75	-17	-26	-26	-27
1,00	-20	-30	-30	-31

Таблица 7. Температура на помътняване и температура на разслояване на Проба 6 с добавки

Количество добавка, %	Т _{пом} , °C		Т _{разсл} , °C	
	Rad-1	Rad-2	Rad-1	Rad-2
-	-11	-11	-19	-19
0,15	-15	-16	-20	-20
0,30	-17	-18	-22	-23
0,45	-19	-22	-23	-25
0,60	-20	-23	-24	-27
0,75	-22	-25	-26	-29
1,00	-24	-28	-30	-32

Резултатите посочени в таблиците от 2 до 7 показват, че изследваните добавки повиша-

Заклучение.

Изследвана беше възможността за подобряване на фазовата стабилност на бензин-алкохолни смеси чрез използване на добавки, синтезирани от отпадъчни продукти, н.р. Rad-1 и Rad-2. Получените резултати показват, че добавката Rad-2 показва по-голяма ефективност при понижаването на темпера-

ват фазовата стабилност на приготвените от нас бензин-алкохолни смеси. Получените експериментални данни за температурата на помътняване и на разслояване на изследваните бензин-алкохолни смеси показват, че добавката Rad-2 показва по-висока ефективност. Установено беше, също така че изследваните от нас добавки в по-голяма степен понижават температурата на помътняване, отколкото температурата на разслояване.

При анализа на влиянието на количеството на добавката върху фазовата стабилност на бензин-алкохолните смеси се установи, че с увеличаването на количеството на добавките до 1.0 % температурите на помътняване и разслояване се понижават. Изследванията показват, че при спирт-бензиновите смеси, получени от петролен бензинов компонент БПБ-1, съдържащ в състава си по-голямо количество крекинг-бензин и реформат, понижението на температурите на помътняване и разслояване има по-екстремален характер, отколкото при бензин-алкохолни смеси, получени от петролен бензинов компонент БПБ-2, съдържащ по-малко количество от горепосочените компоненти. Това позволява да се предполага, че вероятно в бензин-алкохолните смеси, получени на база БПБ-1 в по-голяма степен се проявяват междумолекулни взаимодействия. Известно е, че алкениите и арените по лесно се поляризират и вероятно образуват асоциати с етанола вследствие на междумолекулни сили.

Въз основа на представените експериментални данни в таблиците се доказва, че при изследваните от нас спирт-бензинови смеси, получени на база на петролен бензинов компонент БПБ-1 е необходимо добавките да се добавят в количество 0.75-1.0 % за проба 1 и 0.65-0.75 % за проба 2. При бензин-алкохолните системи, получени на база бензинов компонент БПБ-2 е необходимо по-голямо количество от добавките, а именно над 1.0 %.

турата на помътняване и разслояване в изследваните концентрационни граници – 0.15 – 1.0 %. Същевременно беше доказано, че груповия въглеводороден състав на изходните спирт-бензинови системи оказва влияние върху фазовата стабилност на смесите. Определени са оптималните концентрационни граници на използваните добавки, при които добавките оказват ефективност.

Литература

1. Димитрова, А., 2007, Альтернативные топлива для ДВС – решения и проблемы, *Машины, технологии, материалы*, № 1, с. 36-41.
2. Карпов, С.А., В. М. Капустин, А. К. Старков, 2007, *Автомобильные топлива с биэтанолам*, Москва, Колос, 216 с.
3. Карпов, С. А., 2008, Автомобильные топлива с биэтанолам, *Наука и жизнь*, 2008, №4, с. 131-133.
4. Карпов, С. А., 2006, Региональные аспекты производства автомобильных бензинов на основе продуктов переработки газового конденсата, *Нефтепереработка и нефтехимия*, №11, с. 14-19.
5. Карпов, С. А., 2006, Повышение экологических и антидетонационных характеристик автомобильных бензинов введением многофункциональных присадок, *Нефтепереработка и нефтехимия*, №1, с. 23-26.
6. Онойченко, С. Н., В. Е. Емельянов, И. А. Антипов, 2004, Пути стабилизации бензино-этанольных топлив, *Нефтепереработка и нефтехимия*, №2, с. 28-34.
7. Паличев А., Й. Ташева, П. Петков, 2013, Изследвания на фазовата толерантност на различни бензин-алкохолни смеси, *Годишник на Университет „Проф. д-р Ас. Златаров” – Бургас*, т. XLII, с.51-55.
8. Радойкова, Т., 2011, Дисертация за придобиване на научна и образователна степен доктор, ХТМУ- София, 176 с.

Антон Тодоров Паличев, Йорданка Цанкова
Ташева, Тодор Василев Паличев
Университет „Проф. д-р А. Златаров” - Бургас
Катедра „Индустиални технологии и мениджмънт”
Ул. „Проф. Якимов” 1, Бургас, България
e-mail:jtasheva_2006@abv.bg



МАТЕМАТИЧЕСКИ МОДЕЛ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПРЕХОДНИ ПРОЦЕСИ В ЛИНЕЙНА ЕЛЕКТРИЧЕСКА ВЕРИГА ОТ ВТОРИ РЕД

Вера Мечкова, Лилия Станева, Благой Мечков

MATHEMATICAL MODELS FOR EXAMINATION OF TRANSIENTS PROCESSES IN ELECTRIC CIRCUITS OF SECOND ORDER

Vera Mechkova, Liliya Staneva, Blagoi Mechkov

ABSTRACT: A mathematical model is developed for investigating transient processes in electric circuit of second order. The program has been created in the MATLAB environment by using interactive tools for setup and presenting the results. The program is supplemented with a graphical interface allowing for the input and correction of data by the user, and visualization of the obtained results in analytic and graphic form

Keywords: MATLAB, mathematical modeling, state variables, transient processes, electric circuits

Въведение

В последните години все с по-голяма популярност сред техническите специалности се ползват приложните програми, разработени в средата MATLAB, които позволяват ефективно моделиране на физическите процеси в различни електротехнически устройства, изпълнение на научно-техническите изчисления, обработване на резултатите от експеримента, тяхното анализиране и визуализация. Използването на системата MATLAB (Тончев, 2006, Тончев, 2009) при изучаването на дисциплината „Теоретична електротехника” е особено важно и ефективно, тъй като значително намалява времето за трудоемък и сложен числен анализ и позволява да се разшири изследователската част на различни режими на изучаваните обекти.

За обучаване на студентите от електротехническите специалности в Университет „Проф. д-р Асен Златаров” е разработено „Ръководство за лабораторни упражнения по основи на електротехниката”. Ръководството има за цел да затвърди теоретичните познания по дисциплината „Теоретична електротехника” и да създаде у студентите практически навики и опит в изследването на електрическите вериги.

На базата на това ръководството са създадени компютърни модели (Мечкова, Мечков, Станева, 2009; Мечкова, Станева, Мечков, Бъндева, 2009), всяка от които представлява математически модел, разработен с помощта

на програмен продукт MATLAB и съответства на действителната експериментална постановка. Методиката на моделиране на лабораторната работа се състои от следните етапи:

- Избор на изследван модел
- Създаване на алгоритъм за изследване
- Програмиране на модела на електрическата верига
- Създаване на графичен интерфейс, отговарящ на изискванията на задачата
- Организация на взаимодействие между различните файлове.

Експеримент

Като пример ще покажем математически модел за изследване на преходни процеси в линейна електрическа верига от втори ред (фиг.1), в която действа източник на постоянно напрежение.

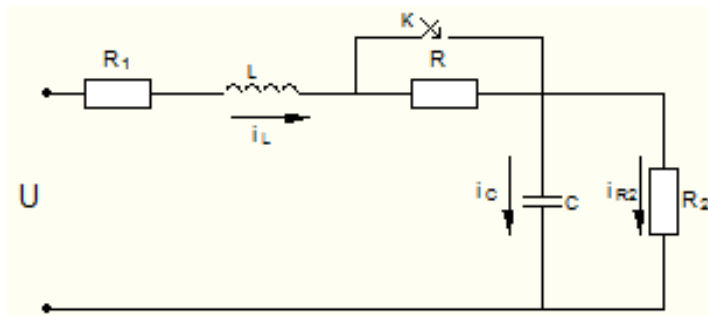
Изследването на преходните процеси изисква задължително определяне на независимите начални условия, които се получават чрез анализ на веригата в момент от времето непосредствено преди комутация $t = (0-)$ и имат вида:

$$\begin{aligned} i_L \ 0- &= i_L \ 0+ = U / R_1 + R + R_2 \\ u_C \ 0- &= u_C \ 0+ = i_L \ 0- \times R_2 \end{aligned} \quad (1)$$

При затворен ключ K преходният процес във веригата от фиг.1 се описва с уравненията, записани по законите на Кирхоф:

$$\begin{cases} i_L - i_C - i_{R_2} = 0 \\ i_L \times R_1 + L \frac{di_L}{dt} + u_C = 0 \quad (2) \\ i_{R_2} \times R_2 - u_C = 0 \end{cases}$$

За анализ на преходния процес се използват уравнения на състоянието, които се получават от горната система диференциални уравнения, като се използват съотношенията:



Фиг. 1. Електрическа верига от втори ред

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{1}{L} \cdot u_L \quad \frac{du_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot i_C \quad (3)$$

След необходимите преобразувания системата на уравнения на състоянието има вида:

$$\begin{cases} \frac{di_L}{dt} = -\frac{R_1}{L} \cdot i_L - \frac{1}{L} \cdot u_C + \frac{U}{L} \\ \frac{du_C}{dt} = \frac{1}{C} \cdot i_L - \frac{u_C}{R_2 C} \end{cases} \quad (4)$$

Токовете и напреженията, които не са променливи на състоянието се изразяват чрез съотношенията, получени съгласно законите на Ом и Кирхоф:

$$i_{R_2} = u_C / R_2; i_C = i_L - i_{R_2} \quad (5)$$

За построяването на математическия модел за изследване на преходните процеси в редактора MATLAB е създаден файл с разширение *.m, който включва формули и команди за изпълнение на конкретната задача (фиг.2).

За обработка на експерименталните данни и графическа интерпретация на получените резултати е използван графичен редактор Graphical User Interfaces (GUI), който е част от базовата система MATLAB.

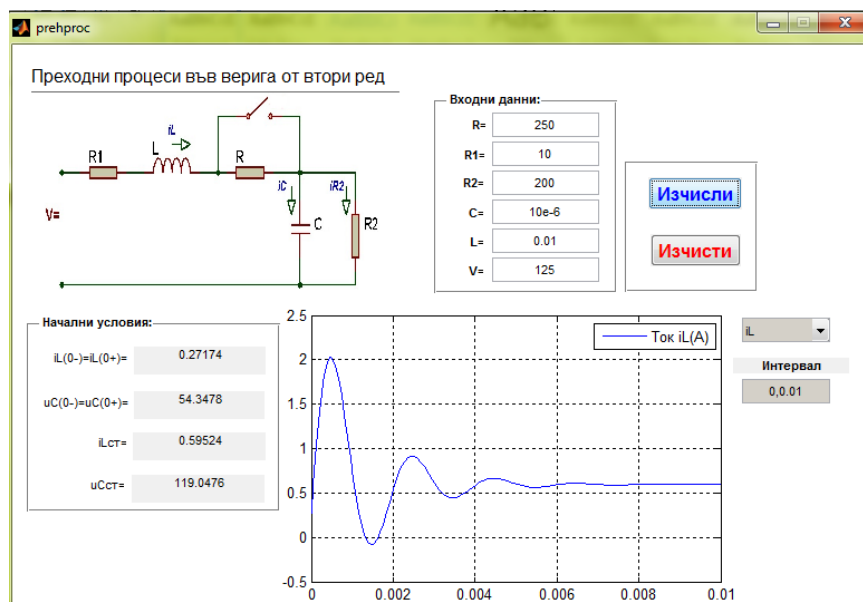
След стартирането на програмата на екрана се визуализира прозорец със схемата на изследваната верига (фиг.3) и чрез който се осъществява въвеждане и редактиране на данните.

```

267 % eventdata reserved - to be defined in a future version of MATLAB
268 % handles structure with handles and user data (see GUIDATA)
269 global R R1 R2 C L V;
270 V=str2double(get(handles.V_in,'string'));
271 L=str2num(get(handles.L1_in,'string'));
272 C=str2num(get(handles.C1_in,'string'));
273 R1=str2double(get(handles.R1_in,'string'));
274 R2=str2double(get(handles.R2_in,'string'));
275 R=str2double(get(handles.R_in,'string'));
276 interval=str2num(get(handles.edInterval,'string'));
277
278 %определяне начални условия
279 guidata(hObject,handles);
280 iL1=V/(R+R1+R2);
281 uC1=iL1*R2;
282 %определяне на iLst и Ucst
283 iLst=V/(R1+R2);
284 uCst=iLst*R2;
285 %=====
286 set(handles.iL,'string',num2str(iL1));
287 set(handles.uC,'string',num2str(uC1));
288 set(handles.ist,'string',num2str(iLst));
289 set(handles.ust,'string',num2str(uCst));
290 [t,y]=ode45(@graf,interval,[iL1,uC1]);
291 i=y(:,1);u=y(:,2);
292 %R2=R1/R2;

```

Фиг. 2. Програмен код на програмата

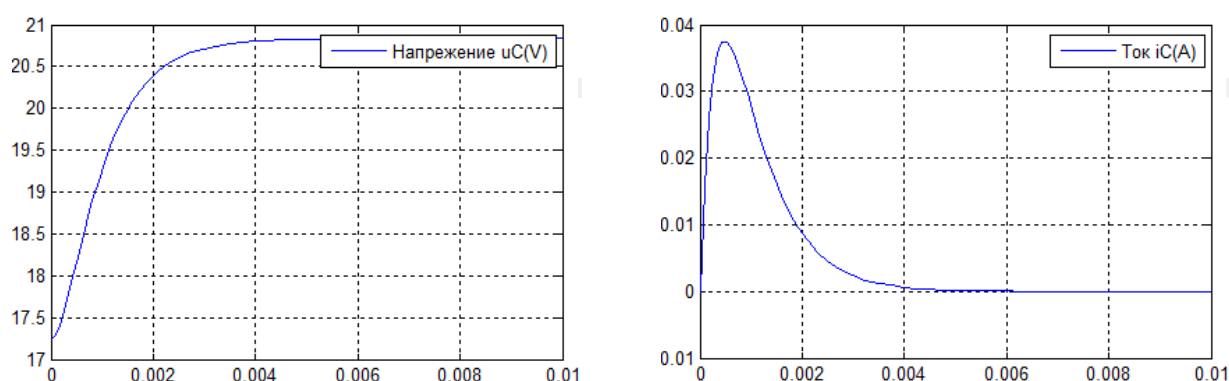


Фиг. 3. Общ вид на прозореца със схемата на изследваната верига

В полето "Входни данни" се въвеждат стойности на параметрите на елементите според заданието. В текстовия прозорец „Интервал“ се задава интервалът от време, през който се изследва преходния процес. От списъчното меню се избира преходната величина, която трябва да бъде наблюдавана и изследвана. След натискането на бутона „Изчисли“ в графичния прозорец се появяват резултати от изчисленията на независимите начални условия и графичната зависимост на избраната преходна величина. На фиг.3 е показана графиката на тока през бобината $i_L(t)$ при псевдопериодичен режим.

По аналогичен начин се представят резултатите от изчисленията и на останалите преходни величини, което ги прави много удобни за анализ.

Променяйки стойностите на параметрите на веригата могат да се изследват и трите режима на развитието на преходния процес: апериодичен, критично- апериодичен и режим на затихващите колебания - псевдопериодичен. На фиг. 4 са показани получените зависимости на напрежението $u_C(t)$ и тока $i_C(t)$, които съответстват на апериодичен режим.



Фиг. 4. Зависимости на напрежението $u_C(t)$ и тока $i_C(t)$ при апериодичен режим

Програмата за изследване на преходните процеси включва наблюдаване на изменението на преходните величини във времето, изследване влиянието на параметрите на веригата върху характера и скоростта на протичане

на преходния процес, а също така възможност за определяне на някои параметри от веригата въз основа на получените изображения.

Заклучение

Създаденият математически модел има за цел да покаже различен подход за провеждане на лабораторно упражнение. Получените резултати от симулацията могат да се сравнят с резултатите получени в лабораторна среда с реално свързана верига. Достъпа до създаденото приложение може да се осъществи чрез изпълним *.exe файл, който се реализира на всеки компютър независимо от наличието на инсталирана програма MATLAB. Разработването на лабораторните упражнения в средата MATLAB е насочено на създаване на интерес към избраната специалност, засилване на творческата дейност на студента. Тяхното изпълнение предвижда развитие на логическото и алгоритмичното мислене, овладяване на основните методи за изследване и анализ на поставените задачи, умение за самостоятелно повишаване на техническите знания и намиране на рационални решения.

Литература

1. Мечкова, В., Б. Мечков, Л. Станева, 2009, Приложение на MATLAB при изследване на преходни процеси в линейни електрически вериги. *Годишник на Университет "Проф. д-р Асен Златаров"*
2. Мечкова, В., Л. Станева, Б. Мечков, К. Бъндева, 2009, Моделиране на преходни процеси в електрическа верига с MATLAB. *Годишник на Университет "Проф. д-р Асен Златаров"*,
3. Тончев, Й., 2006, *Matlab6/7. Преобразувания. Изчисления. Визуализация – Част I, II*, изд. Техника, София
4. Тончев, Й., 2009, *Matlab7. Преобразувания. Изчисления. Визуализация – Част III*, изд. Техника, София

Вера Мечкова, Лилия Станева,
Благой Мечков
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“,
Бургас
Катедра: ЕЕКТ
e-mail: v.mechkova@abv.bg



ИЗСЛЕДВАНЕ ПРЕДШЕСТВЕНИЦИТЕ НА МУТАГЕННИ ВЕЩЕСТВА В МЕСНИ ПРОДУКТИ

Диана Инджелиева

STUDY ON THE PRECURSORS OF MUTAGENIC SUBSTANCES IN MEAT PRODUCTS

Diana Indzhelieva

ABSTRACT: Under certain conditions in the technology of the meat products appear destructive changes in the substances which build them up. These processes help formation of the heterocyclic aromatic amines which are among the most toxic for the human health groups of compounds. It is determined the change in the amount of the substances, precursors of the heterocyclic aromatic amines – creatin, creatinin, glucose and fructose. It is established that during the heat treatment under the temperature of 100°C the amount of these substances decrease.

Keywords: meat products, heterocyclic aromatic amines

Въведение

Месните продукти са сложно съчетание от химични съединения, специфичните взаимодействия между които е обяснимо, ако се познава химизма на процесите. Производството на безопасни за здравето на консуматорите месни продукти е приоритетен проблем в света [3, 6, 13].

Традиционната технология на повечето месни продукти включва технологични операции, които създават условия за образуването на мутагенни вещества с доказано токсично влияние върху консуматора, като хетероциклически ароматни амини и полициклически ароматни въглеводороди.

При топлинна обработка на месните продукти протичат многобройни химични реакции, които зависят от вида на съставните компоненти, както и от температурата и продължителността на загряването. В месните суровини настъпват промени, голяма част от които са свързани с деструкционни процеси на веществата, които ги съставят – белтъци, мазнини, въглехидрати и др. Освен натрупването на желани вещества, оформящи типичните органолептични свойства на продуктите, се образуват и вредни за здравето на консуматора съединения [8, 9, 10].

Между мутагенните субстанции, получаването на които се благоприятства при топлинна обработка на месните и рибни продук-

ти, хетероциклическите ароматни амини представляват една голяма част от група съединения [7, 10, 11, 12].

В тази връзка, изследването на хетероциклическите ароматни амини в месните продукти е от особена важност за определяне хранителните свойства на готовите продукти и главно за тяхната екологична чистота.

Целта на настоящата работа е да се определят веществата, предшественици на хетероциклическите ароматни амини, като креатин, креатинин, глюкоза и фруктоза.

Материали и методи

Изследванията бяха проведени с месен продукт – леберкез. Пробите бяха произведени с говеждо месо – I качество – 30%, свинско полутлъсто месо – 30%, пшенично брашно – 2%, твърда сланина – 38%, готварска сол – 2,2%, нитрит – 0,005% и захар – 0,1%. Говеждото месо нарязано на късове се поставя в кутера и се обработва на прат с осоляващите материали. Прибавя се пшеничното брашно. Към прата последователно се добавят свинското месо, сланината и подправките. Обработват се до частици с големина около 8 mm за сланината и 13 mm за свинското месо. След напълване пробите месни продукти се подлагат на топлинна обработка (печене) : I вариант при 100 °C; II вариант при 150 °C ; III вариант при 200 °C; IV вариант при 250 °C и

достигане на 72 °C в средата. След това пробите се охлаждат с течаща вода.

Определянето на съдържанието на глюкоза и фруктоза в месни продукти беше извършено, като същите се фосфорилират чрез ензима хексокиназа (HX) и аденозин-5-трифосфат (АТФ) до глюкозо-6-фосфат (G-6-P) и фруктозо-6-фосфат (F-6-P) [2,4,5].

В присъствие на ензима глюкозо-6-фосфат-дехидрогеназа, глюкозо-6-фосфатът се оксидира от никотинамид-аденин-динуклеотидфосфат (NADP) до глюконат-6-фосфат. Образуваното по време на тази реакция количество редуциран NADPH е еквивалентно на количеството глюкоза. Количеството NADPH се определя въз основа на своята абсорбация при 334, 340 или 365 nm. След протичане на реакцията глюкозо-6-фосфат се превръща във фруктозо-6-фосфат. Глюкозо-6-фосфат реагира отново с НАДФ при образуване на глюконат-6-фосфат и НАДФН. И тук НАДФН е измервана величина. Така образуваното количество НАДФН е еквивалентно на количеството фруктоза.

Определянето на креатин и креатинин в месни продукти се извършва, като креатининът се хидролизира от креатиназа до креатин [2, 4, 5]. Креатинът се фосфорилира в катализираната от креатин-киназата (СК) реакция чрез аденозин-5-трифосфат (АТР) до креатинфосфат. Образуваният при тази реакция аденозин-5-дифосфат (ADP) се превръща отново от фосфоенилпируват с помощта на пируваткиназа в АТР при образуване на пируват. Полученият пируват се редуцира в катализираната от лактат- дехидрогеназа реакция чрез редуциран никотинамид-аденин-динуклеотид до лактат. Изразходваното при реакцията количество NADH е еквивалентно на количеството пируват и следователно на количеството аденозин-5-дифосфат, съответно на количеството креатин и креатинин. Количеството NADH се определя въз основа на своята абсорбация при 334, 340, 365 nm.

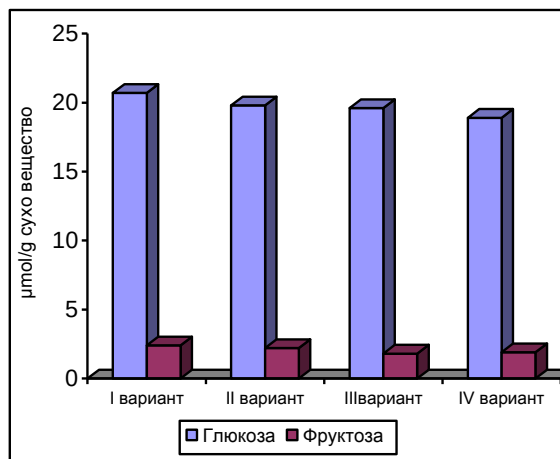
Получените резултати са обработени математико-статистически [1].

Резултати и обсъждане

Резултатите, получени от изследванията относно установяване на предшествениците на хетероцикличните ароматни амини в месни продукти, а именно глюкоза и фруктоза са представени в фиг.1, 2, 3.

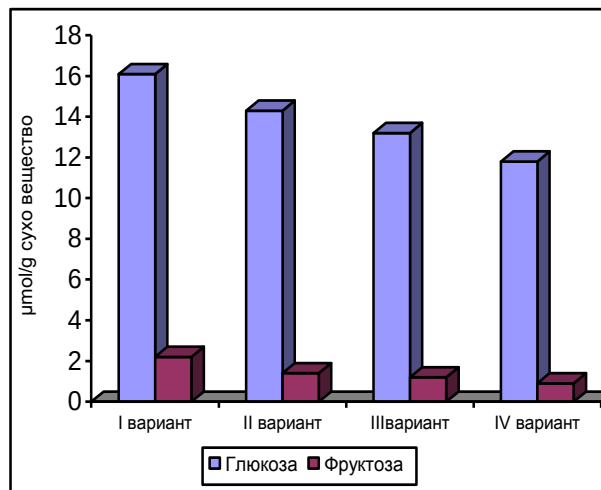
Установихме, че ензимният метод за определяне на глюкозата и фруктозата е подходящ за месните продукти и дава възможност за тяхното количествено определяне.

Използваният ензимен метод за определяне количеството на глюкоза и фруктоза в месни продукти показва, че началното съдържание на глюкозата и фруктозата в пробите от пълнежна маса за леберкез достоверно се намалява след топлинна обработка (фиг. 1, 2, 3).

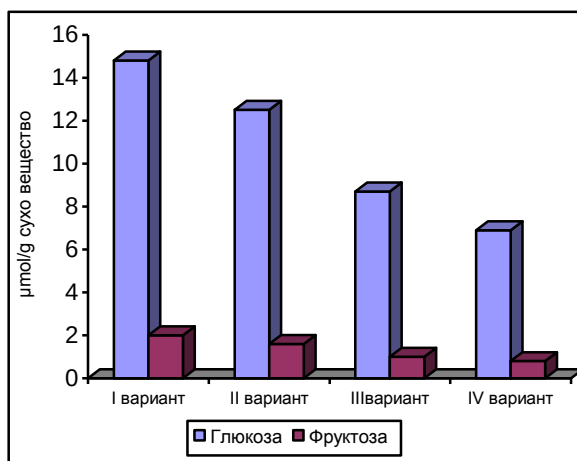


Фиг. 1 Съдържание на глюкоза и фруктоза в пълнежната маса на колбаса, µmol/g сухо вещество.

Уставено е, че количеството на глюкоза и фруктоза в изследваните проби намалява с увеличаване на приложената температура на топлинна обработка при различните варианти (фиг. 2, 3).



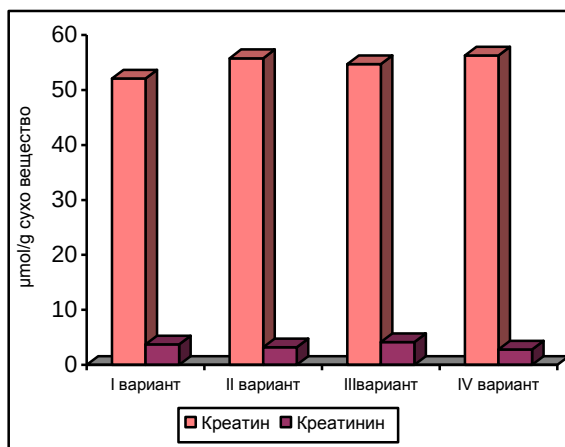
Фиг. 2 Съдържание на глюкоза и фруктоза във вътрешния слой на колбаса, µmol/g сухо вещество.



Фиг. 3 Съдържание на глюкоза и фруктоза в повърхностния слой на колбаса, $\mu\text{mol/g}$ сухо вещество.

Установено е намаляване количеството на глюкозата във вътрешния и външния слой на пробите – I вариант съответно $16,1 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во и $14,8 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во и намалява до $11,8$ и $6,9 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во в IV вариант, при който пробите са топлинно обработени при 250°C . Установено е и намаляване съдържанието на фруктозата от $2,2 \mu\text{mol/g}$ сухо вещество във вътрешния и $2,0 \mu\text{mol/g}$ сухо вещество във външния слой съответно до $0,9$ и $0,8 \mu\text{mol/g}$ сухо вещество. Считаме, че това вероятно е в резултат на превръщането на тези съединения в други.

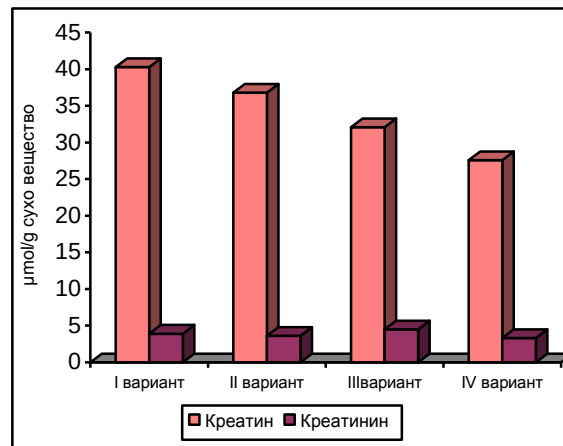
Резултатите, получени от изследванията относно установяване на предшествениците – креатин и креатинин в месни продукти са представени на фиг. 4, 5 и 6.



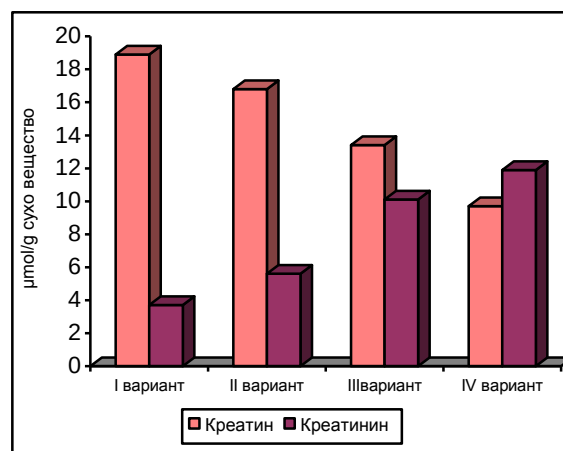
Фиг. 4 Съдържание на креатин и креатинин в пълнежната маса на колбаса, $\mu\text{mol/g}$ сухо вещество.

Използваният ензимен метод за определяне количеството на креатин в месни продукти показва, че началното съдържание на креатин в пробите от пълнежна маса за леберкез достоверно се намалява след топлинна обработка (фиг. 4, 5 и 6).

Установено е, че количеството на креатин в изследваните проби намалява с увеличаване на приложената температура на топлинна обработка при различните варианти (фиг. 5 и 6).



Фиг. 5 Съдържание на креатин и креатинин във вътрешния слой на колбаса, $\mu\text{mol/g}$ сухо вещество.



Фиг. 6 Съдържание на креатин и креатинин в повърхностния слой на колбаса, $\mu\text{mol/g}$ сухо вещество.

Също така се наблюдава и намаляване количеството на креатин във вътрешния и външния слой на пробите – I вариант съответно $40,3 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во и $18,9 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во и намалява до $27,6$ и $9,7 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во в IV вариант, при който пробите са топлинно обработени при 250°C . Установено е изменение на съдържанието на креатинин от $3,9 \mu\text{mol/g}$ сухо в-во във вътрешния и $3,7 \mu\text{mol/g}$ сухо в-

во във външния слой при I вариант съответно 3,3 и 11,9 $\mu\text{mol/g}$ сухо в-во при IV вариант.

Заклучение

Установеното намаляване на количеството на предшествениците – глюкоза, фруктоза, креатин, както и промените в съдържанието на креатинина свидетелства за тяхното включване в процесите на образуване на хетероциклични съединения, което е значително по-ясно изразено при по - високите термични режими.

Получените резултати ще бъдат полезни при бъдещото разработване на технологични режими, осигуряващи намаляване на съдържанието на хетероциклични ароматни амини с оглед производството на екологично чисти месни продукти.

Литература

1. Георгиева П., С. Тодоринов, Ст. Танчев. (1989). Математико-статистически методи в технологичните изследвания. *Селскостопанска наука*, 25, 1, 100.
2. AOAC. (1995). Meat and Meat Products. In: Cuniff P, ed. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. 16th ed. Washington, D.C.: AOAC International.
3. Adamson R. (1990). *Mutagens and carcinogens formed during cooking of foods and methods used to minimize their formation*. Cancer Prevention 1 (Nov.), 1-7.
4. Anonym (1989): *Methoden der enzymatischen Bioanalytik und Lebensmittel-analytik mit Testkombinationen*. Firmenschrift Böhlinger, Mannheim.
5. Anonym (1984): *Methoden der enzymatischen Analytik mit Einzelreagentien*. Firmenschrift Böhlinger, Mannheim.
6. Davis C.D., H. J. Scut, R.H. Adamson, U.P.Thorgeirsson, S.S. Thorgeirsson and E.G. Shyderwine. (1993). Mutagenic activation of IQ PhIP and MeIQx by hepatic microsomes from rat. Monkey and man: low mutagenic activation of MeIQx in Cynomolgus monkeys in vitro reflects low DNA adduct levels in vivo. *Carcinogenesis* 14, 61-65.
7. Eisenbrand G. and W. Tang (1993). Food-borne heterocyclic amines. Chemistry, formation, occurrence and biological activities. A literature review. *Toxicology* 84, 1.
8. Fatih Öz, Mükerrrem Kaya. (2006). Heterocyclic aromatic amines in heated meat and meat products. *GIDA*, 31, 4, 201 – 207.
9. Knasmüller S., H. Kienzel, W. Huber and H.R. Schulte (1992). Organ specific distribution genotoxic effects in mice exposed to cooked food mutagens. *Mutagenesis* 7, 235-241.
10. Knizze M. G., J.S. Felton and G. A. Gross (1992). Chromatographic methods for the analysis of heterocyclic amine food mutagens /carcinogens. *Journal of chromatography* 624, 253-265.
11. Schelle H. (1995). Modern ingredients and additives for meat products for example starch and isoascorbate. *Fleischwirtschaft*, 75, 11, 1281-1285.
12. Walkova, K., W. Schneckel. (1997). Untersuchung des gehaltes an polyzyklischen aromatischen Kohlenwaserstoffen in Bulgari-schen Schinkenprodukten. *Beitrage zur Wissen-schaft, Teehnologie und Gestaltund*, N 35.
13. Wigand, W., D. Jahr. (1985). Benz/a/piren – Gehalt geraucherter Fleischerzeugnissen. *Fleischwirtschaft*, 56, 8, 908 – 915.

Diana Indzhelieva, Dr.
„Prof. Dr. Assen Zlatarov” University
College of Tourism
Burgas, Park „Ezero”

e-mail: dindjelieva@abv.bg



ОПРЕДЕЛЯНЕ СЪДЪРЖАНИЕТО НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ ВЪВ ВАРЕНО-ПУШЕНИ КОЛБАСИ

Диана Инджелиева

DETERMINATION OF POLYCYCLITIC AROMA CARBOHYDRATES IN COOKED- SMOKED SAUSAGES

Diana Indzhelieva

ABSTRACT: The present study aimed at quality identifying and quantity determining the polycyclic aroma carbohydrates in cooked-smoked sausages. The study has been carried out on cooked-smoked sausages. The studies have been achieved by the method GLC (gas-liquid chromatograph) at a higher resolution capacity, using a Hewlett Packard 5890 GLC of the following parameters: pump (series 4 Perkin Elmer USA); LG 85 B spectrophotometric detector. The results reveal that polycyclic aroma substances have accumulated in a greater amounts on the surface of smoked sausages and have penetrated in the dept of the product due to the diffusion

Keywords: cooked-smoked sausages, polycyclic aroma carbohydrates

Въведение

В технологията на варено-пушените колбаси се включва обработването им с дим, получен при непълното горене на дървесина. Димът предпазва месните съставки от окислителното действие на кислорода, има бактерициден ефект, придава специфичен вкус и аромат на готовия продукт и др. Наред с това в последните години се установява, че в своя разнообразен състав димът съдържа не само благотворно отразяващи се съставки, но и такива, които са вредни за здравето на консуматора [2,4,5]. Отлагането и проникването на димните компоненти в опушените месни продукти зависи от състава и степента на раздробяване на месните суровини, от вида на технологичната обработка, от консистенцията на продукта и други фактори [3,6].

Целта на настоящата работа е качествено идентифициране и количествено определяне на полициклични ароматни въглеводороди във варено-пушени колбаси.

Материали и методи

Изследванията са проведени с малотрайна варено-пушена наденица „Македонска“, и траен варено-пушен колбас „Бургас“. Малотрайните варено-пушени колбаси са произведени по следната рецептура (kg/100 kg пъл-

нежна маса): месо от ЕПЖ за прат I качество – 40; свинско полутлъсто месо – 60; готварска сол – 2,200; натриев нитрит- 0,008; захар – 0,040; червен пипер лют – 0,350; кромид лук – 2,500. Трайните варено-пушени колбаси „Бургас“ са произведени по следната рецептура (kg/100kg пълнежна маса): говеждо месо едносортно – 20; телешко месо едносортно – 20; свинско нетлъсто месо – 10; свинско полутлъсто месо – 50; готварска сол – 2,200; натриев нитрит – 0,005; аскорбинова киселина – 0,050. Пробите колбаси бяха произвеждани по установената технология за малотрайни и трайни варено-пушени колбаси. Проби за изследване се вземат от повърхностните слоеве и от дълбочина на готовите колбаси (2cm под повърхността).

За определяне количеството на полицикличните ароматни въглеводороди взетите за изследване проби по-нататък обработвахме както следва:

200 g от всяка проба се смилат на миксер, след което се претеглят 25 g и се поставят в целулозна ампула. След това към тях се прибавят 200 cm³ ацетон и се извършва екстракция в продължение на 5 часа при стайна температура.

Полученият екстракт се изпарява до сухо в ротативен вакуумизпарител при температура на водната баня 40 °C. Полученият сух остатък след това се осапунва със 100 cm³ 1 M

разтвор на КОН в етанол в продължение на 5 min при температура на водната баня 60 °С. Разтворът след това се прехвърля в делителна фуния и към него се прибавят 100 cm³ циклохексан и 100 cm³ дестилирана вода с температура 60 °С, разбърква се и се оставя за отделяне. Ако се образува емулсия, се прибавят 10 cm³ етанол. След това водната фаза се отделя, а органичната фаза се филтрува през филтър с безводен натриев сулфат. Полученият филтрат се изпарява до сухо в ротативен вакуумизпарител при температура на водната баня 40 °С. Полученият сух остатък след това се разтваря с 2 cm³ смес от метанол и тетраhydroфуран в съотношение 1:1. 6 µl от този разтвор се инжектират в хроматограф Hewlett Packard 5890 при следните параметри:

- помпа – серия 4, Перкин Елмер САЩ
- детектор – спектрофотометричен LG 85

В.

Анализите са осъществени при следните условия за хроматографиране:

- колона НС – ODC – 25 x ф 2,6 mm
- подвижна фаза, състояща се от смес от вода и ацетонитрил получена при по-долу описаните условия:

min	% CH ₃ CN	% H ₂ O
10	50	50
3,0	50	50
7,0	100	0
25,0	100	0
5,0	50	50

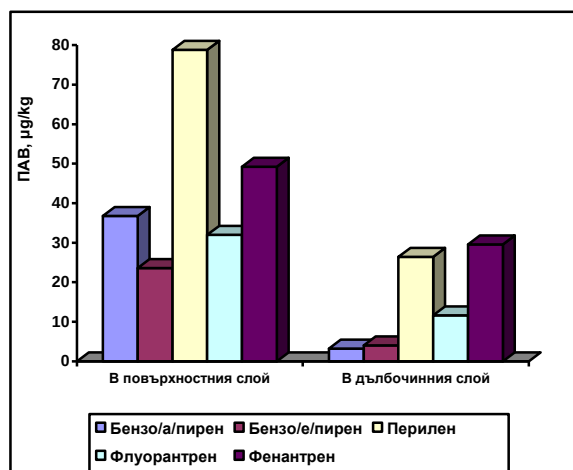
-инжектиран обем 6 µl

-спектрофотометрично определяне при $\lambda = 254 \text{ nm}$

За идентифициране на пиковите, получени след инжектиране на пробата в течния хроматограф се използват времената на задръжане на свидетелите и метода на вътрешната добавка. Количеството на идентифицираните полициклични ароматни въглеводороди се определя по метода на външния стандарт. Получените резултати са обработени математико-статистически [1].

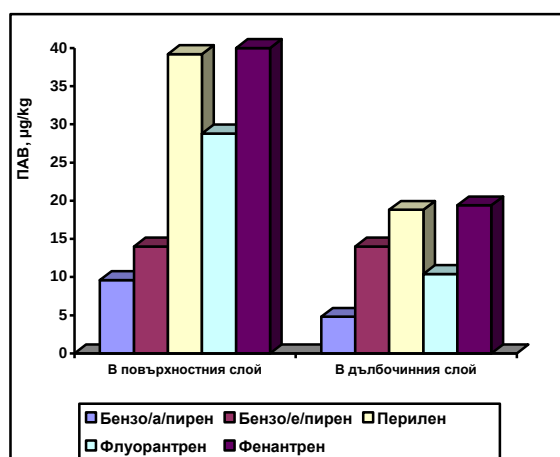
Резултати и обсъждане

Резултатите относно идентифицирането и количественото определяне на полицикличните ароматни въглеводороди (бензо(а)-пирен, бензо(е)пирен, перилен, флуорантен и фенантрен) в малотрайните и трайни варено-пушени колбаси са представени на фиг. 1 и 2.



Фиг.1 Съдържание на полициклични ароматни въглеводороди в наденица „Македонска”, µg/kg.

От резултатите, получени при анализа на пробите взети от повърхностния и дълбочинния слой на готовите колбаси се вижда, че след снемане на обвивките значително по-големи количества от полицикличните ароматни въглеводороди се натрупват в повърхностния слой, както при малотрайните така и при трайните варено-пушени колбаси. Считаме, че това вероятно се дължи на прекия контакт на дима за опушване с повърхността на колбасите по време на топлинната им обработка. Установено е също така и по-голямо количествено натрупване на бензо(а)пирен, перилен и фенантрен при пробите от наденица „Македонска” в сравнение с пробите от колбас „Бургас” (фиг.1 и 2).



Фиг.2 Съдържание на полициклични ароматни въглеводороди в колбас „Бургас”, µg/kg.

Считаме, че това би могло да се дължи на различната способност на свързване на отделните въглеродороди с богатото многообразие на веществата в месните продукти. Натрупването полицикличните въглеродороди в повърхностните слоеве и по-слабата им дифузия във вътрешността и при двата вида изследвани колбаси вероятно се дължи на по-голямата им молекулна маса.

Заклучение

Получените резултати ни дават основание да направим следните изводи:

1. При производство на малотрайни и трайни варено-пушени колбаси в готовите продукти се натрупват полициклични ароматни въглеродороди – някои от които са с канцерогенни и мутагенни свойства.

2. Установените полициклични ароматни въглеродороди се натрупват в по-голямо количество по повърхността и в резултат на дефузия проникват в дълбочината на опушените колбаси. По-голямо количество на бензо/а/пирен в повърхностните слоеве на изследваните месни продукти е установено в пробите от наденица „Македонска”.

Литература

1. Георгиева П., С.Тодоринов, Ст. Танчев. 1989. Математико-статистически методи в технологичните изследвания. *Селскостопанска наука*, 25, 1, с. 100-109.
2. Holder, C.L, W.M. Cooper, M.L. Chruchwell, D.R.Doerge, A.C.Thompson. 1996.Multy – residue determination & conformation of them heterocyclic amines in cooked meats, *Journall of Muscle Foods*, 7, 3, p. 281 – 290.
3. Fessmann K.D., 1995. Use of smoke flavor (liquid smoke) in meat products, *Fleischwirtschaft*, 75, 11, p. 1299 – 1301.
4. Simko, P., Karovikova, Kubincova. 1991. *Z. Lebensm. Untersch. Forsch.* p. 193
5. Simko P., S. Gergely, J. Karovikova, M. Drdak, J. Knezo. 1993. Influence of cooking on Benzo(a)pyrene content in smoked sausages, *Meat Science*, 31, p. 301 – 309.
6. Wigand, W., D. Jahr. 1985. Benz/a/piren – Gehalt geraucherter Fleischerzeugnissen, *Fleischwirtschaft*, 56, 8, p. 908 – 915.

Diana Indzhelieva, Dr.
„Prof. Dr. Assen Zlatarov” Univercity
College of Tourism
Burgas, Park „Ezero”
e-mail: dindjelieva@abv.bg



ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ПРОДУКТИ ОТ СИЛИЦИЙ-СЪДЪРЖАЩИ ОТПАДЪЦИ ОТ СЕЛСКОТО СТОПАНСТВО ОБРАБОТЕНИ С МАГНЕЗИЕВ И ОЛОВЕН ОКСИД

Добромир Йорданов, Златоцвет Цонев, Галина Йорданова

CHARACTERIZATION OF SILICA MATERIAL FROM MAGNESIUM AND LEAD OXIDE TREATED WITH AGRICULTURE WASTE

Dobromir Yordanov, Zlatotsev Tsonev, Galina Yordanova

ABSTRACT: In present paper the effect of ratio of 1:1 of magnesium and lead oxide to agriculture waste was studied. The data of the IR spectra of both products show the presence of Si-O-Si bond-characteristic bands at 805 cm^{-1} and 788 cm^{-1} of two newly systems. Both presented IR spectrums appears band at $615\text{--}620\text{ cm}^{-1}$, which could be evidence of the formation of a bond Me-O-Si. This band is not detected in the spectrum of pure waste. The good thermal stability of the systems is evidenced by the zero mass loss at temperatures up 800°C . This could be a prerequisite for the use of the models as heterogeneous catalyst systems for the production of biodiesel fuels.

Keywords: magnesium oxide, lead oxide, agriculture waste, bond strength, FTIR

Въведение

Оризите люспи са страничен продукт от производството на ориз. Този остатък е с ед-накъв размер и високо съдържание на пепел (14-25%). Съдържат необичайно коли-чество от силициев диоксид в сравнение с всички други биомаси. Приблизително 20% силициев диоксид се намира в хидратирана форма в оризовите люспи, които може да бъде възста-новен като аморфен силициев диоксид при контролирани условия на горене. Съдържани-ето на силициев диоксид в пе-пелта от оризо-ви люспи може да бъде от 90-97%. Аморфния силициев диоксид е добре познат и често се използва като матрица (носител материал) по-ради високата си по-върхност, която осигуря-ва достатъчна площ за всеки метал (Javed et al., 2009; Genieva et al., 2008).

Използването на оризови люспи като из-точник на енергия е решение на проблема с тяхното оползотворяване. Генериране на енергия от оризови люспи има голям потен-циал особено в районите с развито производ-ство на ориз. При изгарянето на оризовите люспи се получава оризова пепел. Силицият в пепелта претърпява структурни промени в зависимост от условията на горене. За да е рентабилен пазарен продукт тази пепел тряб-ва да има повече аморфен, отколкото криста-лен силициев диоксид или кристалния сили-

циев диоксид да е с по-високо качество, за да се използва като пълнител в полимерните и керамичните композитни материали.

Аморфен силициев диоксид с висока чис-тота, малък размер на частиците и голяма по-върхност има огромен потенциал като адсор-бент и катализатор при различни химич-ни синтези.

От 400°C до 700°C се образува предимно аморфна пепел а над 700°C предимно пепел от кристален силициев диоксид. Тези видове силициев диоксид имат различни свойства. Има голямо разнообразие между физичните и химичните свойства на пепелта. Те могат да се повлияят от състава на почвата, клима-тичните особености и използваните торове. Скоростта на изгаряне на люспите оказва съ-що влияние върху пепелта. Бързото изга-ряне довежда до непълно изгаряне на люс-пите и до образуване на кокс. А по-бавното води до подобряване на качеството.

Обработените с минерални киселини ори-зови люспи са по-подходящи за добив на си-лициев диоксид от необработените. Из-ползват се солна, сярна или азотни киселини. Като най ефективна е солната киселина. Цел-та на предварителната обработка е да се на-мали съдържанието на въглерод в пепелта. Използването на органични киселини не по-добрява аморфността.

Якостта на свързване на SiO_2 е друг важен фактор, който влияе върху качеството на образуваните се аморфен силициев диоксид. Високата якост на връзката показва тенденция към образуване на кристален силициев диоксид (Adam, 2006; Chang, 2002; Adam, 2004; Skrifvars, 2005; Chindaprasirt, 2007).

Силата на връзките може да се определи с помощта на FTIR апарат.

Инфрачервеният спектър е характеристика на химичното свързване в пробата: различни химични съединения ще имат собствен характерен спектър на абсорбция. Инфра-червената спектроскопия е полезна техника за определяне и сравняване на различни материали. Всеки материал има уникален инфрачервен спектър, който може да бъде използван за идентифициране и сравняване на известни материали.

Актуалността на разработката се определя от идеята за използване на евтини, недефицитни, местни суровини и материали (Йорданов и кол., 2014). Целта на настоящото изследване е получаването на нови продукти на основата на комбинацията между метални оксиди и отпадък от селското стопанство и анализ на съставите им.

Материали и методи

1. Материали

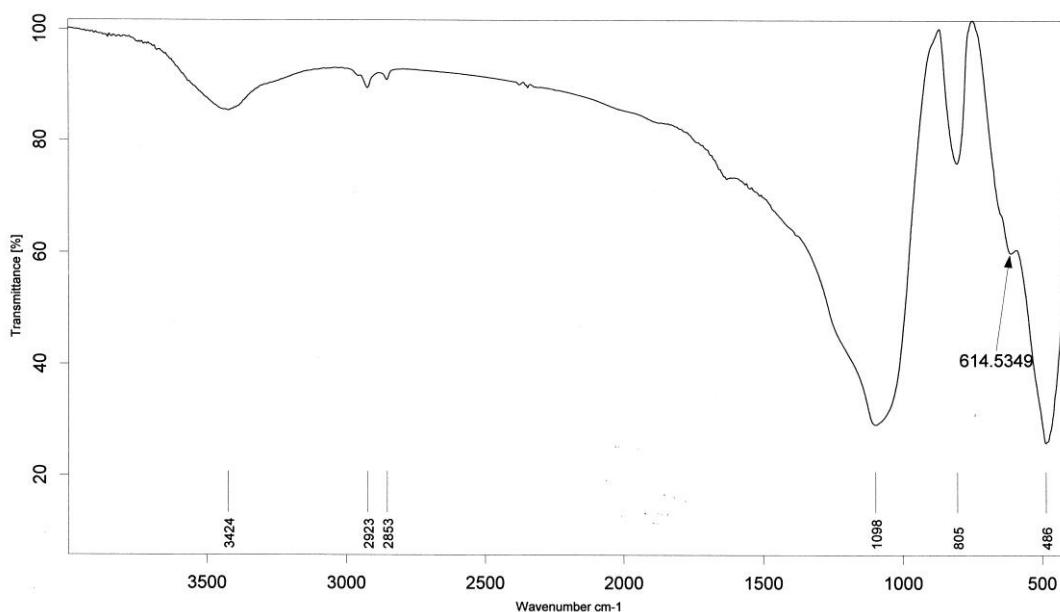
За получаването на новите продукти бяха използвани следните материали, а именно: MgO (магнезиев оксид) и PbO (оловен оксид), отпаден продукт от селското стопанство (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%).

2. Методи за получаване продуктите

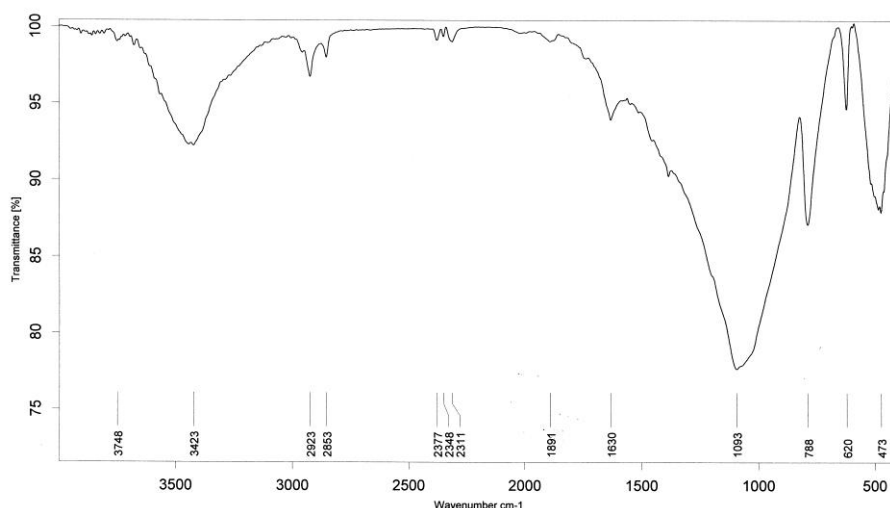
Гореописаните метални съединения се смесват в съотношение 1:1 с отпадния продукт от селското стопанство (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%). След това получените по този начин смеси се нагряват в муфелна пещ при $350\text{--}400^\circ\text{C}$ в продължение на 1 (един) час с цел дехидратация на комбинацията. В края температурата се повишава до $650\text{--}850^\circ\text{C}$ в продължение на 1 (един) час за активиране на комбинираната система. Полученият по този начин продукт се охлажда, промива се с вода и се суши при 120°C за получаване на пореста структура.

Резултати и обсъждания

Получените по гореописаната методика продукти бяха охарактеризирани с помощта на методите на ИЧ-спектроскопия и термогравиметрията. Резултатите за продуктите са представени на фиг. 1-4.



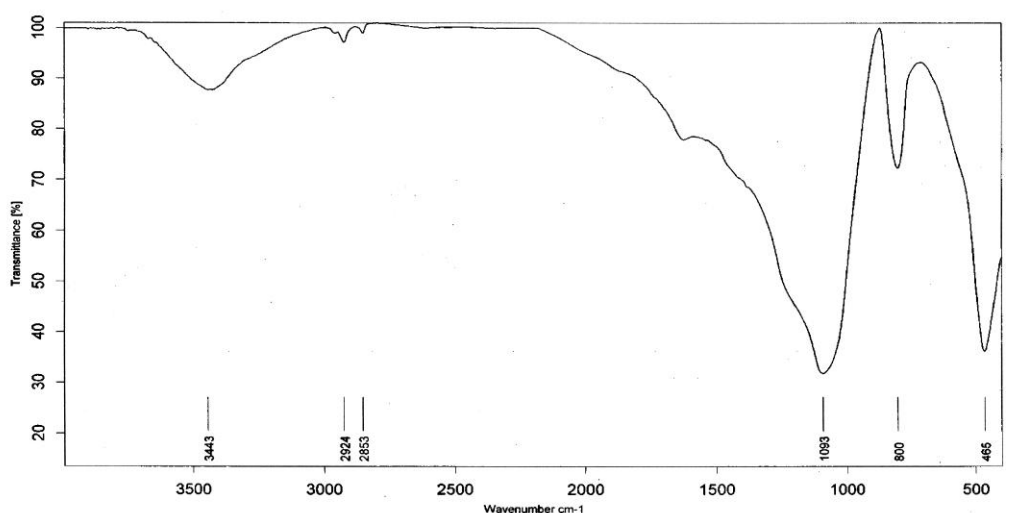
Фиг. 1. ИЧ-спектър на продукт, получен при смесване на MgO и селскостопански отпадък (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%) в съотношение 1:1.



Фиг. 2. ИЧ-спекър на продукт, получен при смесване на PbO и селскостопански отпадък (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%) в съотношение 1:1.

От данните на фиг. 1 и 2 се вижда, че присъствието на вибрационни ивици при 1630 cm^{-1} е доказателство за наличието на вода (Unger, 1979). Тази ивица присъства дори при предварителното изсушаване на пробите при 110°C преди снемането на спектрите. Това се дължи на адсорбирането на водата в тесните пори на силициевата матрица. Ясно изразената ивица при 1093 cm^{-1} и 1098 cm^{-1} за двата образца показва структурата на силоксановия скелет (Si-O-Si). Доказателство за Si-O-Si връзка са ивиците при 805 cm^{-1} и 788 cm^{-1} респективно за двете новополучени системи. По принцип внасянето на метал към силицие-

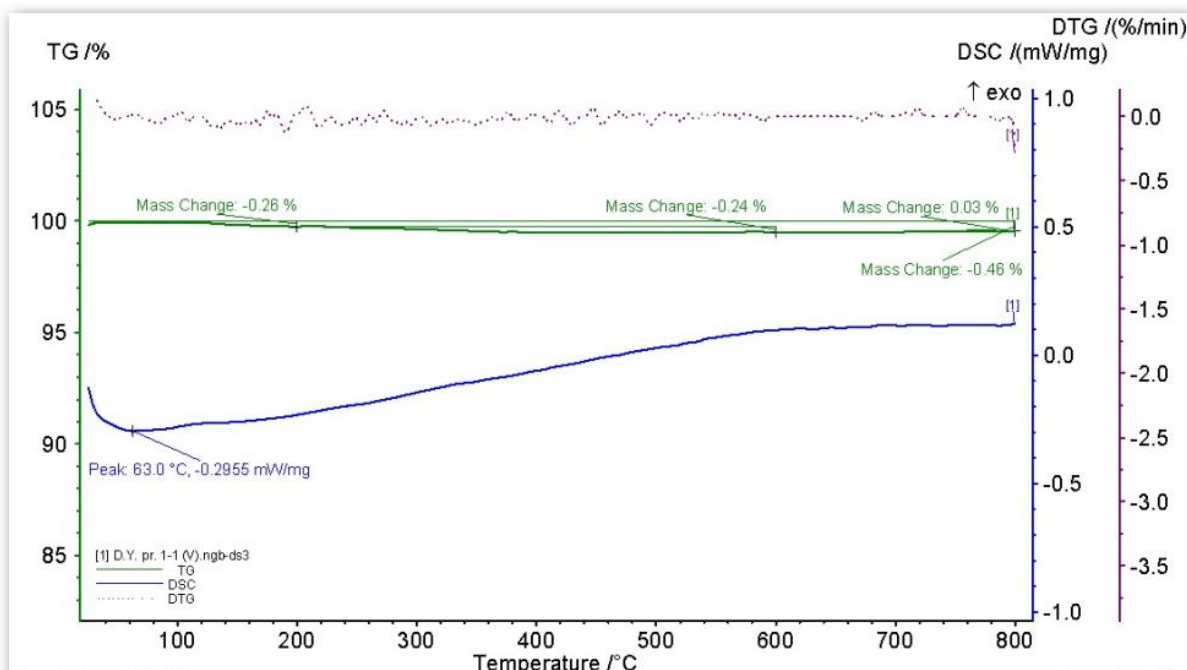
вата матрица води до появата на слаби по интензитет ивици в ИЧ-спекър при 950-960 cm^{-1} . Но тези слаби ивици из-чезват при нагряване на продукта над 700°C. Поради това, че двата образца са обработени до 800°C, такива ивици не присъстват в двата спектъра (Фиг. 1 и 2). Но и в двата представени ИЧ-спектъра се появява ивица при 615-620 cm^{-1} , която би могла да е доказателство за образуването на връзката Me-O-Si. Такава ивица не се установява при спектъра на чистия отпадък (Фиг. 3):



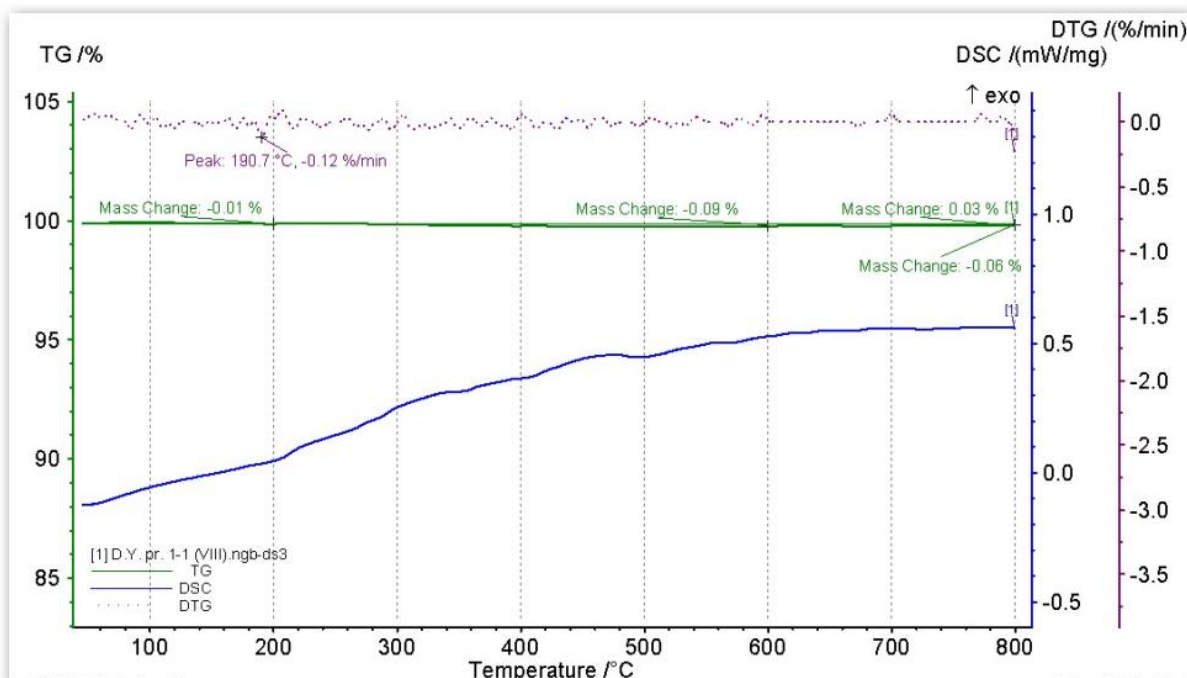
Фиг. 3. ИЧ-спекър карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%).

Термичната стабилност на получените продукти е оценена чрез термогравиметричен анализ (TG, DSC, DTG). Добрата термична стабилност на системите се до-

казва чрез нулевата загуба на маса при температури до 800°C (Фиг. 4 и 5).



Фиг. 4. Термогравиметрични анализи на продукт, получен при смесване на MgO и селскостопански отпадък (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%) в съотношение 1:1.



Фиг. 5. Термогравиметрични анализи на продукт, получен при смесване на PbO и селскостопански отпадък (карбонизиран при 580°C отпадък със съдържание на силициев диоксид около 90%) в съотношение 1:1.

Изводи

1. Получени са нови продукти на основата на смесване и импрегниране между магнезиев и оловен оксиди и отпадъци от селското стопанство.

2. Данните от ИЧ-спектри на двата продукта показват наличието на Si-O-Si връзка - ивиците при 805 cm^{-1} и 788 cm^{-1} двете новополучени системи. И в двата представени ИЧ-спектъра се появява ивица при $615\text{--}620\text{ cm}^{-1}$, която би могла да е доказателство за образуването на връзката Me-O-Si. Такава ивица не се установява при спектъра на чистия отпадък.

3. Добрата термична стабилност на системите се доказва чрез нулевата загуба на маса при температури до 800°C .

Литература

1. Javed, S. H., Tajwar, S., Shafaq, M., Zafar, M., Kazmi, M., 2009 "Characterization of Silica from Sodium Hydroxide Treated Rice Husk", *Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers*, 37, pp. 97-101.

2. Genieva, S., S. Turmanova, A. Dimitrova, L. Vlaev, 2008 "Characterization of rice husks and the products of its thermal degradation in air or nitrogen atmosphere", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 93(2), pp. 387-396.

3. Adam, F., S. Balakrishnan, P. Wong, 2006 "Rice husk ash silica as a support material for ruthenium based heterogeneous catalyst", *Journal of Physical Science*, 17(2), pp. 1-13.

4. Chang, F., M. Tsay, M. Kuo, 2002 "Effect of thermal treatments on catalyst reducibility and activity in nickel supported on RHA-Al₂O₃ systems", *Thermochimica acta*, 386(2), pp. 161-172.

5. Adam, F., J. Chua, 2004 "The adsorption of palmytic acid on rice husk ash chemically modified with Al (III) ion using the sol-gel technique", *Journal of colloid and interface science*, 280(1), pp. 55-61.

6. Skrifvars, B., P. Yrjas, T. Laurén, J. Kinni, H. Tran, M. Hupa, M., 2005 "The fouling behavior of rice husk ash in fluidized-bed combustion. 2. Pilot-scale and full-scale measurements", *Energy & fuels*, 19(4), pp. 1512-1519.

7. Chindaprasirt, P., P. Kanchanda, A. Sathonsaowaphak, H. Cao, 2007 "Sulfate resistance of blended cements containing fly ash and rice husk ash", *Construction and Building Materials*, 21(6), pp. 1356-1361.

8. Йорданов, Д., Зл. Цонев, Т. Паличев, З. Мустафа, Г. Йорданова, 2014 „Разработване на хетерогенни катализаторни системи за преестерификация на маслена фракция в биодизелово гориво", *Industrial technologies*, I(1), pp. 52-61.

Добромир Йорданов
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”-
Бургас

Катедра „Индустиални технологии и мениджмънт”
e-mail: dobromirj@abv.bg

Златоцвет Цонев
Катедра „Индустиални технологии и мениджмънт”
e-mail: zlatotsvet@gmail.com

Галина Йорданова
Катедра „Биотехнология”
email: burdelova@abv.bg



НОВИ ТЕНДЕНЦИИ В УПРАВЛЕНИЕ НА КАЧЕСТВОТО В ЛАБОРАТОРИИ ЗА ИЗПИТВАНЕ НА НЕФТ, ГОРИВА И МАСЛА

Добромир Йорданов

NEW TRENDS IN QUALITY MANAGEMENT IN LABORATORIES FOR TESTING CRUDE OIL, FUELS AND LUBRICANTS

Dobromir Yordanov

ABSTRACT: *This investigation represented a modified method of calculating the expanded uncertainty of the test on various standardized methods based on the approach "top-down" in part to determine the laboratory systematic biases. As a result the author was found that the estimated expanded uncertainty in the laboratory using standardized test methods for diesel fuel is within the margin of uncertainty of the standardized methods.*

Keywords: quality management, oils, fuels, lubricants

Въведение

Ефикасната система за управление на измерванията осигурява средствата за измерване и процесите на измерване да са подходящи за предвиденото използване. Тя е важна за постигане на целите по отношение качеството на продукта и за управлението на риска от неправилни резултати от измерванията. Целите на системата за управление на измерванията е да се управлява рискът при получаване на неправилни резултати от техническите средства за измервания и процесите на измерване, които влияят на качеството на продукта на организацията. Методите, използвани за системата за управление на измерванията, обхващат основните технически средства и прилагането на статистически методи в управлението на процеса на измерване [БДС EN ISO 10012, 2006].

Процесите на измерване, които са част от системата за управление на изпитвания задължително се планират, валидират, внедряват, документират и внедряват. Влияещите величини, които въздействат на процесите на измерванията, трябва да се идентифицират и вземат под внимание.

Процесът на измерване трябва да се осъществи при контролирани условия. Тези контролирани условия включват:

1. Използване на потвърдени технически средства:

- Редовно калибриране на средствата за измерване;

- Междинни проверки на средствата за измерване;

- Средствата за измерване да са функционално изправни.

2. Приложение на валидирани процедури на измерване:

- Протокол от валидиране;

- Текущо валидиране;

3. Наличност на необходими информационни източници:

- Набавяне на действащи стандарти и други нормативни документи;

- Своевременно проучване за влезли в сила нови стандартизирани методи или заменящи методи;

- Проучване на информационни източници за нови методи при средствата за измерване.

4. Поддържане на изискваните условия към заобикалящата среда:

- Използване на компетентен персонал;

- Обучения, квалификация, преквалификация;

- Вътрешен или външен текущ контрол.

5. Точно докладване на резултатите:

- Спазване на определеното съдържание и форма на междинните документи;

- Спазване на определеното съдържание и форма на крайните документи;

- Поддържане на досиетата на техническите средства чрез попълване на документите

от системата за управление (техническите записи, документите по качеството).

За всеки процес на измерване, включен в системата за управление, трябва да се определи и неопределеността на измерването. След като анализираме неопределеността на дадено измерване трябва да потвърдим метрологично техническите средства за измерване и да валидираме процеса на измерване [БДС EN ISO/IEC 17025:2006+AC, 2006].

Обработването, анализът и оценяването на получените резултати от изпитвателната лаборатория се извършва посредством прилагане на математико-статистически модели.

Приетата процедура включва:

1. Обработване на първичните резултати от проведените измервания съгласно заложения математически апарат.
2. Оценяване на средноаритметичния резултат по показател на всяка лаборатория спрямо средния резултат за обекта на изпитване.
3. Анализ на наличието на груби отклонения.
4. Изчисляване на приписаната стойност на всеки показател на обекта за изпитване. Това се постига чрез математико-статистически анализ за оценяване на независимите резултати и определяне на съотношенията чрез 3σ-критерий за охарактеризиране на достигнатата точност на измерванията.
5. Графично представяне на данните и оценяване на съотношенията, съгласно приложени критерий.
6. Анализиране на съвкупността от данни за определяне на z_i – стойностите по z – критерий.

Всеки процес на измерване, за който е известно или се предполага, че може да даде неточни резултати от измервания, трябва да се идентифицира по подходящ начин и не трябва да се използва до предприемането на подходящи действия [EA 4/16 G, 2003; EA-4/02 M, 2013; Yordanov D., Zl. Tsonev, Al. Dimitrov, P. Petkov, 2012; Йорданов, 2012].

Целта на настоящото изследване е разработването на нов подход на оценяване на разширената неопределеност на резултатите в лаборатория за изпитване на нефт, горива и масла, както и провеждане на сравнителен

анализ на тези неопределености с допустимите стойности по използваните методи.

Експериментална част

За целите на настоящото изследване е използван продукт „Гориво за дизелови двигатели” и е модифицирана процедурата съгласно [A. Nordbotten, 2007] с включена оценка на систематичните отклонения, а именно:

Пробата за анализ по всеки един метод за продукта се разделя на две равни части, които се означават с кодове B_1 и B_2 . Всяка от получените проби с кодове B_1 и B_2 от своя страна се разделя на две подпроби с кодове S_1 и S_2 . Получените проби от своя страна също се разделят на по две равни порции – проби A_1 и A_2 . Така за всеки един метод, който се анализира по даден продукт, се получават по четири резултата за проби B_1 и B_2 .

Разширената неопределеност за всеки показател, който се изследва ще бъде:

$$U_{meas.} = 2\sqrt{S_{analysis}^2 + S_{sampling}^2 + Bias^2} \quad (1)$$

$$Bias = \sqrt{bias^2 + \left(\frac{S_{bias}}{\sqrt{n}}\right)^2 + u(CRM)^2} \quad (2)$$

$$\overline{bias} = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{meas.,i} - y_{CRM})}{n} \quad (3),$$

където:

$S_{analysis}$ – средноквадратично отклонение от анализа;

$S_{sampling}$ – средноквадратично отклонение от пробовземането;

$Bias$ – отклонение от сертифицираната стойност на материала, използван при верификация на метода за изпитване;

$u(CRM)$ – средноквадратична неопределеност на сертифицирания сравнителен материал, използван при верификация на метода.

При експерименталното изследване третият член в модела за определяне на разширената неопределеност (уравнение 1) се пренебрегва, тъй като не са регистрирани значителни систематични отклонения ($Bias$).

Резултатите са представени в табл. 1-6.

Таблица 1. Схема за провеждане на експеримента за метод „плътност при 15°C” (kg/m³) съгласно БДС EN ISO 3675 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	Umeas.	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	838,0	838,0	838,0	837,9	0,0025	0	0,1			
B ₂	838,0	838,1	838,0	838,0				100	0	838,0

Таблица 1а. Схема за провеждане на експеримента за метод „дестилационни характеристики” (до 250°C дестилат, %v/v) съгласно БДС EN ISO 3405 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	Umeas.	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	42	39	39	38	2,5	0	3			
B ₂	40	37	39	40				100	0	39

Таблица 2б. Схема за провеждане на експеримента за метод „дестилационни характеристики” (до 350°C дестилат, %v/v) съгласно БДС EN ISO 3405 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	Umeas.	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	96	96	95	94	0,75	0,75	2,4			
B ₂	93	95	96	95				50	50	95,0

Таблица 2в. Схема за провеждане на експеримента за метод „дестилационни характеристики” (95%v/v дестилат при температура, °C) съгласно БДС EN ISO 3405 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	Umeas.	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	348	347	350	352	6,25	5	7			
B ₂	356	350	347	350				56	44	350

Таблица 3. Схема на провеждане на експеримента за метод „пламна температура в затворен тигел по метод Marten – Pensky, °C” съгласно БДС EN ISO 2719 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	Umeas.	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	60	61	60	60	0,375	0,875	2,2			
B ₂	62	61	60	59				30	70	60,0

Таблица 4. Схема на провеждане на експеримента за метод „съдържание на сяра, mg/kg” съгласно БДС EN ISO 20846 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	U _{meas.}	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	9,10	9,26	9,40	9,58	0,028	0,042	0,5			
B ₂	9,14	9,35	9,43	9,78				40	60	9,4

Таблица 5. Схема на провеждане на експеримента за метод „гранична температура на филтруемост през студен филтър, °C” съгласно БДС EN 116 по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	U _{meas.}	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	-28	-29	-29	-29	0,375	0,125	1,4			
B ₂	-29	-28	-27	-27				75	25	28,0

Таблица 6. Схема на провеждане на експеримента за метод „съдържание на метилови естери на мастни киселини /съдържание на FAME/, %v/v” по продукт гориво за дизелови двигатели.

Проба	S ₁ A ₁	S ₁ A ₂	S ₂ A ₁	S ₂ A ₂	S ² analysis	S ² sampling	U _{meas.}	Relat. contr. of u _{analysis} , %	Relat. contr. of u _{sampling} , %	Средно-аритм. ст-ст
B ₁	6,41	6,40	6,41	6,42	0,0007	0,0002	0,06			
B ₂	6,44	6,46	6,44	6,37				79	21	6,42

Резултати и обсъждане

Когато лабораторията използва валидирани стандартизирани методи за изпитване на продуктите е достатъчно да удостовери, че в нейните условия прилагането на метода води до повторими и възпроизводими резултати (т.е. резултатите, които получава лабораторията са в рамките на повторемостта по метода – r , и в рамките на възпроизводимостта по метода – R , при сравняване с друга лаборатория, използваща същия метод и материал). В този случай възпроизводимостта по метода (R) може да се използва директно като разширена неопределеност (ISO/TS 21748, 2010).

Оценявайки изчислената разширена неопределеност (табл. 1-6), може да се каже, че в повечето от методите приносът на неопределеността от изпитването е преобладаващ (при методите – плътност, дестилационни

характеристики до 250°C и 95% (v/v), гранична температура на филтруемост, и съдържание на метилови естери на мастни киселини). В останалите случаи приносът на неопределеността от пробовземането е по-голям (съдържание на сяра и пламна температура), а при дестилационните характеристики до 350°C, приносът на неопределеностите от изпитване и пробовземане е еднакъв.

Използвайки методологията на класическия метод за оценяване на неопределеността (ISO/TS 21748, 2010), където възпроизводимостта на стандартизирания метод може да се приеме като допустимата разширена неопределеност на метода, можем да кажем, че при оценката на разширената неопределеност от нашите експерименти за продукта „гориво за дизелови двигатели” (таблици 1-6) не се наблюдава надхвърляне на изискуемата по стандарт неопределеност (таблица 7).

Таблица 7. Сравнение на разширената неопределеност от експериментите по методите за продукт „Гориво за дизелови двигатели” и допустимата неопределеност по стандартизираните методи (R на метода).

Метод	Разширена неопределеност по Табл. 1-6	Допустима неопределеност (R на метода)
Плътност при 15°C	0,1 kg/m ³	1,5 kg/m ³
Дестилационни х-ки: - до 250°C дестилат - до 350°C дестилат - 95 % (v/v) дестилат при 7 °C	3,0 % (v/v) 2,4 % (v/v) 7 °C	3,0 % (v/v) 3,0 % (v/v) > 7 °C
Съдържание на сяра	0,5 mg/kg	2,2 mg/kg
Пламна температура	2,2 °C	4,0 °C
Гранична температура на филтруемост	1,4 °C	5 °C
Метилови естери на мастни киселини	0,06 % (v/v)	0,34 % (v/v)

Таблица 8. Сравнение на резултатите от експериментите по методите за продукт „Гориво за дизелови двигатели” с резултатите по методите за продукта от товарното пристанище.

Метод	Резултати от експериментите Табл. 1-6	Резултати от товарно пристанище	Разлика (bias from sampling)
Плътност при 15°C	838,0 mg/kg	838,6 mg/kg	0,6 mg/kg
Дестилационни х-ки: - до 250°C - до 350°C - 95 % (v/v)	39 % (v/v) 95 % (v/v) 350 °C	41,5 % (v/v) 94 % (v/v) 354 °C	2,5 % (v/v) 1 % (v/v) 4 °C
Съдържание на сяра	9,4 mg/kg	9,8 mg/kg	0,4 mg/kg
Пламна температура	60°C	62°C	2°C
Гранична температура на филтруемост	- 28°C	- 24°C	4°C
Метилови естери на мастни киселини	6,42 % (v/v)	—	—

Сравнявайки получените резултати за продукта „Гориво за дизелови двигатели” с резултатите за партидата от товарно пристанище (таблица 8), можем да кажем, че получената разлика се дължи на систематичните отклонения при пробовземането.

Заклучение

1. В настоящото изследване е разработен и приложен модифициран метод на изчисляване на разширената неопределеност от изпитването по различни стандартизирани методи, основаващ се на подхода „top-

down” с част за определяне на лабораторните систематични отклонения.

2. В резултат от прилагането на метода се установи, че оценената разширена неопределеност в лабораторията за използваните стандартизирани методи на изпитване по продукт „Гориво за дизелови двигатели” е в рамките на допустимата и изискуема неопределеност съгласно стандартизираните методи.

3. Тъй като лабораторията не докладва значителни систематични отклонения при прилагането на стандартизираните методи, бе доказано, че получените разлики между резултатите в лабораторията и товарното

пристанище по отделните показатели за продукт „Гориво за дизелови двигатели” се дължат на систематичните отклонения при пробовземането.

Литература

1. БДС EN ISO 10012:2006. Системи за управление на измерванията. Изисквания за процесите на измерване и техническите средства за измерване.

2. БДС EN ISO/IEC 17025:2006+AC:2006. Общи изисквания относно компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране.

3. EA 4/16 G:2003. EA guidelines on the expression of the uncertainty in quantitative testing.

4. EA-4/02 M:2013. Evaluation of the uncertainty of measurement in calibration.

5. Yordanov D., Zl. Tsonev, Al. Dimitrov, P. Petkov, 2012 “Estimation of measurement uncertainty for the determination of the total sulfur content in petroleum and petroleum

products in UV-fluorescent analysis”, *Petroleum and coal*, 54 (1), pp. 14-23.

6. Д. Йорданов, 2012 „Вариант на процедура за междинни проверки – определяне и оценяване на калибра-ционни интервали на технически сред-ства в лаборатория за петролни про-дукти”, *Годишник на Университет “Проф. д-р Асен Златаров”-Бургас*, v. XLI (1), pp. 97-101.

7. A. Nordbotten, “Measurement uncertainty-baby porridge”, Nordtest Workshop, 12th-13th April 2007.

8. ISO/TS 21748:2010. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.

Доц. д-р Добромир Йорданов
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”-Бургас
Катедра „Индустриални технологии и мениджмънт”
e-mail: dobromirj@abv.bg



ПАЗАР НА БИЗНЕС ИНТЕЛИГЕНТНИ СИСТЕМИ

Дорина Кабакчиева

BI SOFTWARE MARKET

Dorina Kabakchieva

ABSTRACT: The new information technologies that recently attract the attention of companies of various sizes and working in different industry sectors are Business Intelligence (BI) and Business Analytics tools. Businesses need specialized software platforms in order to transform the large volumes of available data, generated as a result of every day business transactions implementation, into useful information and knowledge to support the decision making processes. Taking timely, adequate and informed decisions is of primary importance for the company to remain competitive, achieve higher market shares and increase the number of satisfied customers, especially in the contemporary dynamic and complicated business environment. There are many Business Intelligence and Business Analytics solutions available on the software market, and therefore the selection of the most suitable BI tool for a particular company is often a challenging endeavour. The main purpose of this paper is to provide a review of the BI market, based on the market analyses of distinguished world experts, and to outline important guidelines to be taken into consideration when selecting a BI solution to satisfy the company's particular business needs and specific requirements.

Keywords: Business Intelligence Systems, BI Market, BI Trends

Въведение

В съвременната динамична и силно конкурентна среда, фирмите се нуждаят от специализирани софтуерни средства, за да анализират и извличат полезна информация от големите обеми данни, които се натрупват при осъществяване на основните бизнес дейности. Използването на подходящи информационни технологии дава възможности за по-добро разбиране на бизнеса, оптимизиране на бизнес процесите, повишаване качеството на произвежданите продукти и предлаганите услуги, намаляване на времето за достигане на нови продукти и услуги до пазара. Трансформирането на данните в информация и знания, които да подпомагат взимането на навременни и адекватни управленски решения, води до повишаване конкурентоспособността на компаниите, запазване и разширяване на тяхното присъствие на пазара и нарастващ брой доволни клиенти.

Новите информационните технологии, които през последните години привличат все по-силно вниманието на фирмите, работещи в различни сектори на икономиката, са Бизнес интелигентните системи (БИС) и софтуерните инструменти за бизнес аналитичност.

Съгласно проучване на IDC (Vesset, D., McDonough, B., Schubmehl, D. et al., 2014), като цяло пазарът на софтуер за бизнес аналитичност, включващ складове за данни (Data Warehouse - DW), управление на бизнес резултатност и платформи за BI и бизнес анализи, през 2013г. е нараснал с 8,2% и е достигнал 37,7 милиарда щ.дол., като тенденциите са нарастването да продължава стабилно и през следващите 5 години (до 2018г.).

В публикация на интернет страницата на Forbes (Columbus, 2014) в края на 2014г. са представени прогнози, съгласно които пазарът на софтуер за Advanced and Predictive Analytics в рамките на 5 години ще нарасне с 1,2 милиарда щ.дол. (от 2,2 милиарда щ.дол. през 2013г. до 3,4 милиарда щ.дол. през 2018г., данни от проучване на IDC). Предвижда се и голямо нарастване на разходите за хардуер, софтуер и услуги, свързани с т.нар „големи данни“ (Big Data) – термин, с който се обобщава характеризирането на съвременните данни и обозначава нарастването на данните по обем, скорост на натрупване и разнообразие (т.нар. 3V – Volume, Velocity and Variety), като се очаква пазарът да достигне 50,1 милиарда щ.дол. през 2015г. Големите са и очакванията относно новите тенден-

ции в развитието на бизнес интелигентните системи (Business Intelligence Systems – BI systems) – предвижда се разширяване на пазара като най-голямо ще е търсенето на мобилни BI технологии (Mobile BI), BI в облачни структури (Cloud BI) и социален BI (Social BI).

Основната цел на тази статия е да представи състоянието на пазара на бизнес интелигентните системи, и да се изведат насоки за избор на подходящи BI софтуерни решения от българските компании, в съответствие с техните бизнес потребности и възможности. Разработката е базирана основно на публикуваните резултати от авторитетни изследвания на пазара на бизнес интелигентни решения, провеждани всяка година. Сред източниците на информация са проучвания на известни фирми като Gartner Inc. и Forrester Inc., аме-

рикански изследователски и консултантски компании в областта на информационните технологии, International Data Corporation (IDC), основен и глобален доставчик на пазарна информация, консултантски услуги и събития в областта на информационните технологии, телекомуникациите и потребителските пазари на технологии.

1. Състояние на BI пазара съгласно Gartner Inc.

В края на февруари 2015г. бяха публикувани резултатите от изследването на BI пазара на Gartner Inc. (Gartner, 2015), известно като “Gartner Magic Quadrant for Business Intelligence and Analytics Platforms” (Фиг.1).



Фиг. 1: Магически квадрант на Gartner Inc. за Бизнес интелигентност и аналитични платформи (Източник: Gartner Inc., 23 February 2015)

Изследването се извършва чрез патентован изследователски инструмент на Gartner Inc. и предоставя качествен анализ на специфичен технологичен пазар. Доставчиците на технологични решения се оценяват по предварително определени критерии и резултатите от проучването се представят графично чрез диаграма, известна като „Магически квадрант на Gartner“, която дава представа за относителната позиция на конкурентите на пазара. Оценяването на разработчиците и технологичните решения се извършва в два аспекта –

цялостна визия (Completeness of Vision) и способност за изпълнение (Ability to Execute). Оценката за цялостна визия е свързана с разбирането на пазара, пазарната стратегия, стратегиите за продажби и предлагане на продукти и услуги, доброто познаване на потребностите и възможностите на различните клиенти, универсалността на предлаганото решение и др. Способността за изпълнение се оценява чрез определяне на възможностите и реалните постижения за превръщане на визията в пазарна реалност, и е свързана с реали-

зацията на предлаганите продукти и услуги, финансовото състояние на доставчиците, възможностите за инвестиране в нови продукти и услуги, предлагането на ефективни модели за лицензиране и поддръжка, гъвкавост при промяна условията на пазара и изискванията на клиентите и др.

В зависимост от това как доставчиците на технологични решения се справят със заявената от тях визия, те се разполагат в четири квадранта – Лидери (Leaders), Визионери (Visionaries), Доставчици в пазарни ниши (Niche Players) и Претенденти (Challengers). Лидерите имат ясна визия за пазара, предлагат добре развити продукти и услуги, които в голяма степен съответстват на търсенето, като същевременно притежават и възможности за реализация на тази визия – непрекъснато развиват своите продукти и услуги, правят нови инвестиции, имат голям брой удовлетворени клиенти, могат да поддържат разнообразни пазарни изисквания. Визионерите разбират пазара и имат ясна визия за развитието на технологичните решения, като често именно тези разработчици предлагат нови технологии, бизнес модели или услуги, но нямат достатъчно възможности за превръщането на тази визия в реалност – не са финансово стабилни, нямат добре развити канали за продажби и осигурена поддръжка и др. Доставчиците в пазарни ниши имат по-скромни показатели както по отношение на визията, така и по отношение на способността за изпълнение, обикновено работят в даден пазарен сегмент като се фокусират върху определени функционалности или даден географски регион. Претендентите се справят добре с настоящата си визия или доминират в голям пазарен сегмент, но нямат ясна визия и не показват добро познаване на перспективите за развитие на пазара.

„Магическият квадрант“ за BI се публикува от анализаторите на Gartner Inc. от 2006г., като първоначално се нарича “Gartner Magic Quadrant for BI Platforms”, а през 2013г. вече излиза под името “Gartner Magic Quadrant for BI & Analytics Platforms”, тъй като в началото се оценяват предимно възможностите на този клас софтуер в областта на традиционните заявки и отчети, а през последните години се набляга на важността на инструменти за интерактивна диагностическа визуализация (interactive diagnostic visualization) и прогнозиране (predictive and prescriptive analysis).

Резултатите от най-новото изследване на BI пазара от Gartner Inc. (Gartner, 2015), проведено сред 2083 потребители на BI решения, показват, че в квадранта на лидерите за последна година попадат големи и известни фирми като Microsoft, IBM, SAP и SAS, които се отличават с мащабите на предлаганите решения. Сред лидерите са и фирмите Information Builder, MicroStrategy и Oracle, които предлагат специализирани решения и се отличават с предимства във визията за продуктите и способностите за тяхното развитие. В квадранта на лидерите вече няколко последователни години се позиционират и фирмите Qlik и Tableau, които предлагат иновативни инструменти и се развиват с много бързи темпове.

IBM предлагат пълен спектър от решения в областите BI, управление на корпоративното представяне (Corporate Performance Management, CPM) и аналитичност (Advanced Analytics), решенията са универсални и могат да се използват във всеки домейн, индустрия или географски регион. Microsoft предлагат постоянно разширяващ се пакет от средства за BI и бизнес анализи, като привличат много клиенти с разумната си ценова политика. Решението на SAP предоставя широки възможности, но тази платформа се счита подходяща предимно за крупни внедрявания в големи компании. SAS предоставят голямо разнообразие от интегрирани компоненти в своята платформа, с мощни аналитични средства, иновативна визуализация, средства за интеграция и осигуряване на качеството на данните, управление на вземането на решения, анализ на съдържание и данни от социални мрежи.

Платформата на Oracle включва много на брой и разнообразни BI и аналитични функционалности, но подобно на SAP, се предпочита основно при мащабни внедрявания в големи компании. MicroStrategy предлагат BI платформа, подходяща за решаването на крупни и сложни аналитични задачи, и се счита от анализаторите за своеобразен еталон за крупни BI решения, работещи върху големи корпоративни складове от данни. Information Builders е стабилна компания, предлагаща BI платформата WebFOCUS, която се развива планомерно и обмислено, и се препоръчва на организации, които не разполагат със специален склад за данни, както и на компании, търсещи решение за подготовка на оперативни отчети.

Сред най-интересните към момента решения и продукти са тези от клас Data Discovery (откриване на данни), които са насочени в по-голяма степен към крайните бизнес потребители. Внедряването на Visual Discovery Tools (VDT) в предприятието и обучението на персонала за използване на тези инструменти е по-евтино, отколкото изграждането на традиционна корпоративна BI система със съпоставими възможности. За популяризирането на VDT особено много допринася компанията Qlik, която предлага решението QlikView - самостоятелна BI платформа, базирана на in-memory технологии и механизъм за асоциативно търсене. Софтуерът QlikView има водещи позиции в областта на Data Discovery Tools и именно с постиженията си в това направление компанията заема позиции сред лидерите в пазара на аналитични инструменти. През септември 2014г. фирмата пуска нов продукт на пазара – платформата QlikSense, която дава възможност на бизнес потребителите да създават свои собствени интерактивни бизнес табла (dashboards). Сред тази група доставчици се отличава и фирмата Tableau, чиито продукти се оценяват като “интуитивни” и “променящи представите” на бизнес потребителите за това какво могат да открият в данните без да имат специални знания в областта на BI и без специално обучение. Освен това, цената на внедряване на Tableau за един потребител е една от най-ниските сред всички, представени в магическия квадрант на Gartner продукти.

В квадранта на визионерите за втора поредна година попадат фирмите Panorama Software и Alteryx, които преди това са сред доставчиците в пазарни ниши. Сред визионерите в последното изследване е позиционирана и фирмата Tibco Software, която през предишните няколко години е сред групата на лидерите. Софтуерът на Tibco е също сред водещите инструменти за откриване на данни (Data Discovery Tools). Платформата Spotfire на Tibco е гъвкава и удобна за информационни изследвания и анализи, като сред предимствата на продукта са отлично развитите възможности за статистически анализи и извличане на знания от данните (Data Mining). Panorama Software е сред визионерите благодарение на своята ясна визия, иновативността на предлаганите продукти и доброто познаване на пазара. Платформата Panorama Necto обединява най-доброто от Enterprise BI и Visual Data Discovery, и предоставя възможности

за персонализирани, интуитивни, и интерактивни анализи. Alteryx предлага своята аналитична платформа чрез абонамент и е насочена предимно към бизнес потребителите, като включва сравнително лесни за използване функционалности за подготовка на данните и анализи.

2. Анализ на BI пазара от Forrester Research Inc.

Forrester Research е световно известна и много авторитетна изследователска и консултантска фирма, която осъществяваща патентовани изследвания, осигурява бизнес данни и данни за клиентите, извършва консултантски услуги, организира събития и виртуални общности. Консултантите на Forrester Research са водещи експерти в областта на бизнес технологиите, маркетинга и стратегическото управление.

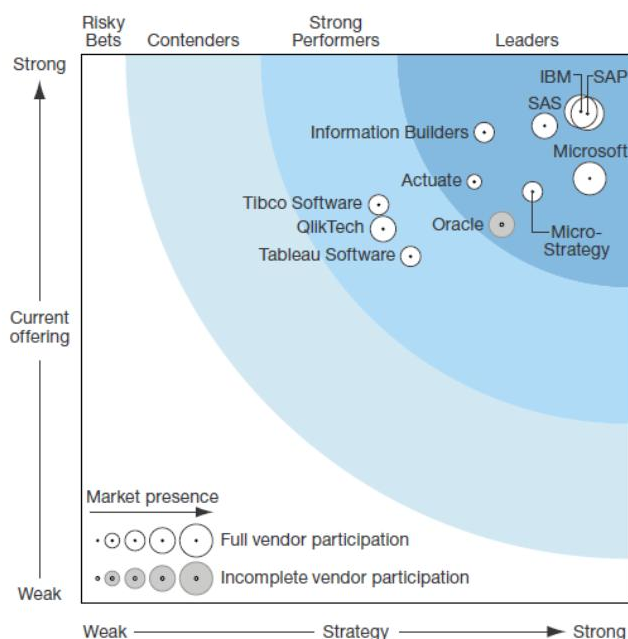
Изследването на пазара на BI решения на Forrester Research (Evelson, 2012, 2013, 2014) е известно като „Forrester Wave™“. Критериите за оценка на доставчиците са свързани с функционалностите на предлаганите продукти, стратегията и плановете за бъдещо развитие на продуктите, и присъствието на пазара. На базата на тези критерии доставчиците се класифицират като лидери (Leaders), доставчици със силни позиции на пазара (Strong Performers), съперници (Contenders) и рисков играчи (Risky Bets).

Тъй като през последните години анализаторите са стигнали до извода, че технологиите за бизнес анализи вече са претърпели толкова много еволюционни промени, че е логично пазарът на BI софтуер да бъде разделен на части, съществуват няколко различни диаграми, описващи състоянието на BI пазара. На Фиг.2 са представени водещите доставчици на BI софтуерни платформи за компаниите „Forrester Wave™: Enterprise Business Intelligence Platforms, Q4 2013“ (Evelson, 2013).

Вижда се, че сред лидерите на пазара на BI софтуер са доставчиците, които фигурират и в квадранта на Gartner – SAP, IBM, Microsoft, SAS, Oracle. Разработчиците с иновативни решения за откриване на данни (Discovery Tools) - Qlik, Tableau и Tibco са позиционирани в сектора на доставчиците със силни позиции на пазара, тъй като притежават доста помалки пазарни дялове. Сред лидерите е и фирмата Actuate, която не е попаднала в квадранта на Gartner, но предлаганото от нея

решение е с най-големи възможности за едновременна интерактивна работа на голям

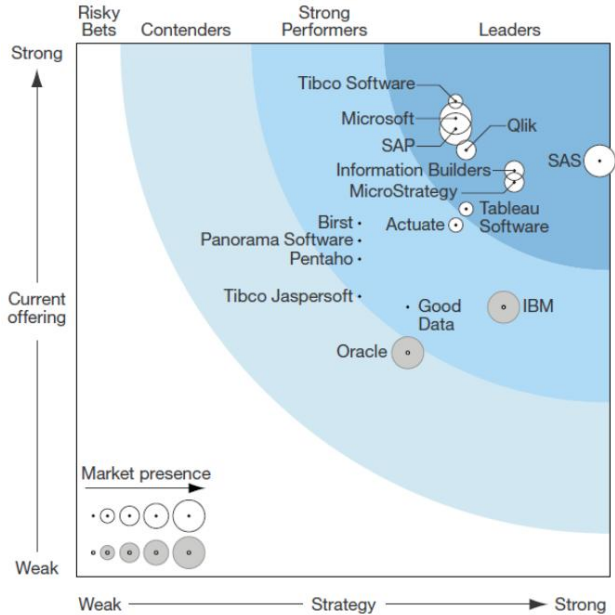
брой потребители (работа на милиони потребители с милиони справки).



Фиг.2: Forrester Wave™: Enterprise Business Intelligence Platforms, Q4 2013 (Източник: Forrester Research Inc., 2013)

На Фиг.3 са представени доставчиците на BI пазара на Agile Business Intelligence Platforms

- The Forrester Wave™: Agile Business Intelligence Platforms, Q3 2014 (Evelson, 2014).

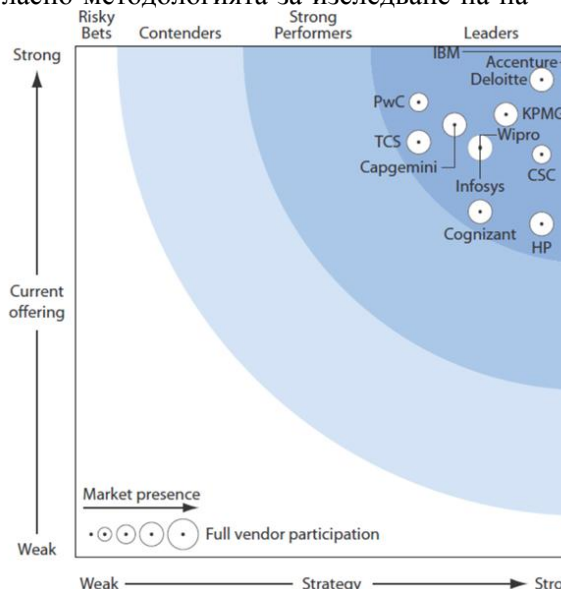


Фиг.3: Forrester Wave™: Agile Business Intelligence Platforms, Q3 2014 (Източник: Forrester Research Inc., 2014)

Анализаторите на Forrester описват Agile BI като BI решения, които в голяма степен преодоляват недостатъците и ограниченията на традиционните BI платформи, като предоставят възможности на бизнес потребителите сами да намират данните и да извършват раз-

лични анализи в интегрираната BI среда, почти без намесата на ИТ експертите. Лидерите на пазара на Agile BI платформи са SAS, Tibco Software, Information Builders, Microsoft, MicroStrategy, SAP, Qlik, и Tableau Software.

През последните години значително се е развил и пазарът на BI услуги. Утвърдените консултантски фирми са развили и утвърдили своите възможности за внедряване, а традиционни разработчици и фирми, предлагащи аутсорсинг услуги, са развили свои умения и капацитет за управленско консултиране и стратегически консултантски практики. Съгласно методологията за изследване на па-



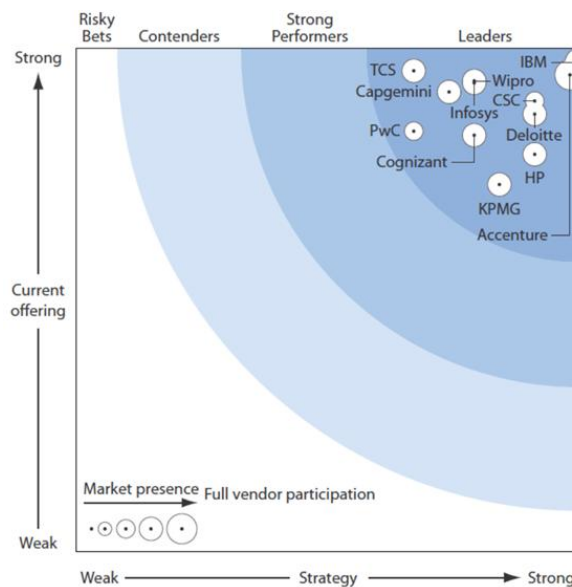
Фиг.4а: Forrester Wave™: BI Services, Q4 '12 Strategy Evaluation (Източник: Forrester Research, 2012)

3. Проучване на IDC - доставчици на пазара на софтуер за бизнес анализи

Съгласно таксономията на IDC (Vesset, D., McDonough, B., Wardley, M., Schubmeh, D., 2012), показана на Фиг.5, софтуерният пазар за бизнес аналитичност представлява съвкупност от разнообразни софтуерни средства и приложения, осигуряващи функционалности за агрегиране, управление, организиране, анализиране, достъпване и предоставяне на структурирани и неструктурирани данни.

Софтуерният пазар за бизнес аналитичност съдържа три основни сегмента: управление на корпоративното представяне (performance management), бизнес интелигентност (business intelligence) и складове за данни (data warehouse), всеки от които е разделен на подсегменти. Софтуерните решения и приложения за бизнес интелигентност включват средства за изготвяне на справки (queries) и отчети (reports), аналитични средства за извличане на знания от големи обеми данни (data mining),

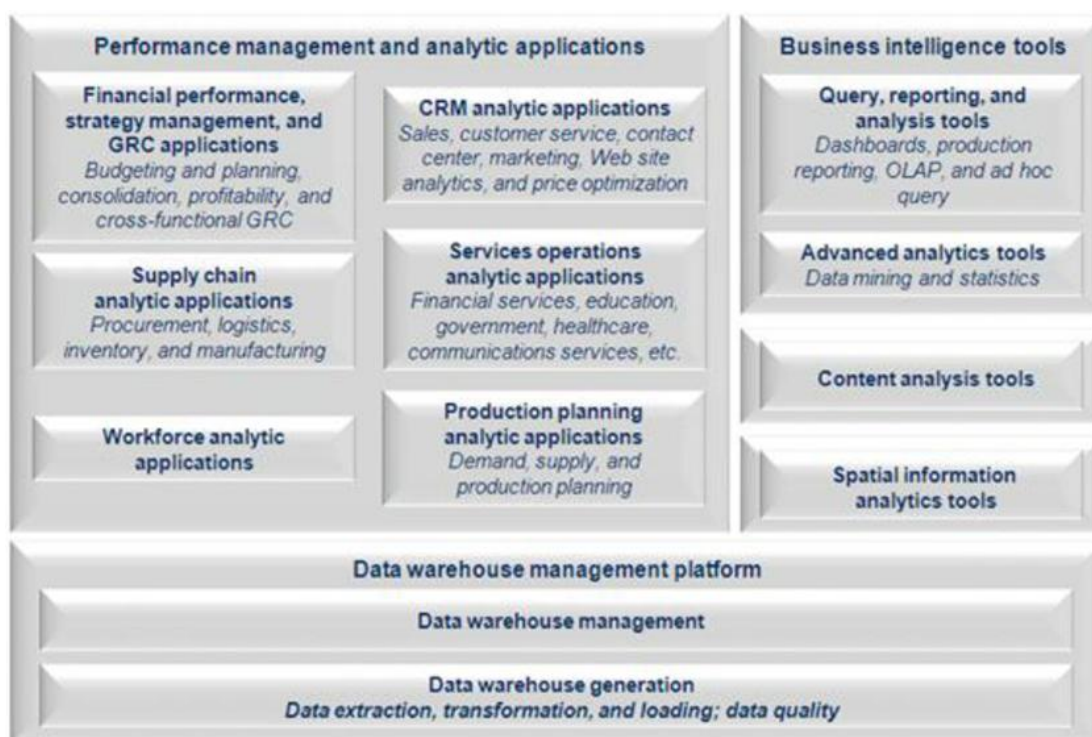
запа на BI услуги от Forrester Research, (Forrester Wave™), елитните лидери на този пазар са Accenture, Capgemini, Cognizant, CSC, Deloitte, HP, Infosys, KPMG, IBM, PwC, TCS и Wipro (Evelson, 2014), като някои от тях са водещи на пазара за BI стратегическо консултиране (Фиг.4а), а други - на пазара за технологична експертиза (Фиг.4б).



Фиг.4б: Forrester Wave™: BI Services, Q4 '12 Technology Evaluation (Източник: Forrester Research, 2012)

специализирани аналитични средства за обработка на пространствена информация и анализ на съдържание.

Проучване на IDC (Vesset, D., McDonough, B., Schubmehl, D. et al., 2014), насочено към изследване на печалбите на софтуерните доставчици през периода 2011-2013г. и пазарни прогнози за периода 2014-2018г., показва, че с най-големи печалби от софтуер за бизнес аналитичност са фирмите Oracle, SAP, IBM, Microsoft and SAS, като те владеят общо около 60% от пазара. Конкретно за пазара на софтуер за Business Intelligence & Analytics, през 2013г. най-голям дял (17%) притежава фирмата SAP, а Tableau Software е компанията с най-бързи темпове на нарастване (84% през 2013г. и вече с 1,7% пазарен дял). С най-големи печалби са фирмите SAP, IBM, Microsoft, SAS и Oracle, които през 2013г. притежават общо около 55% от пазара, следвани от MicroStrategy и Qlik (QlikTech) с пазарен дял около 3,2% всяка.



Фиг.5: Таксономия на IDC за бизнес аналитичност (Източник: IDC 2012)

4. Състояние на BI пазара в България

Съгласно публикация на Computer World в края на 2014г. (Владков, 2014), в България 35 доставчици предлагат ERP системи, внедрявани от 80 системни интегратора, а българската индустрия използва 31 CRM решения и 27 BI системи, като през последните години се реализират по 150-200 проекта годишно. Анализатори от CBN Pannoff & Stoychev подчертават, че българският пазар на бизнес софтуер се промени тотално благодарение на предоставено финансиране от фондовете на ЕС, включително по ОП Конкурентоспособност, в резултат на което български фирми за получили над 40 млн. лв. за информационни системи. Резултатите от изследването показват, че 21% от BI решенията са във финансовия сектор, следван от хранително-вкусовата индустрия и търговията на дребно.

Конкретно за пазара на BI решения в България, през юни 2013г. експертите от независимата агенция CBN - Pannoff, Stoytcheff & Co. (CBN - Pannoff, Stoytcheff & Co., 2013) представят резултатите от ежегодно национално проучване и обобщават, че в началото на 2013г. на българския пазар 21 международни и български доставчици предлагат BI решения (от тях само 13 имат клиенти), а 44 са фирмите интегратори, които извършват

внедрявания при крайни клиенти. Резултатите показват, че успешни проекти за внедряване на софтуер за бизнес анализи (BI) са изпълнени в компании от 30 вертикални индустриални сегмента, базирани в 17 града в България. Оказва се, че BI пазарът е доста концентриран – 76% от общия брой инсталации е на BI решения от три доставчика, а 63% от внедряванията са реализирани от три интегратора. Най-много BI продукти се използват от доставчиците на услуги, след който се нареждат търговията и производството.

През октомври 2013г. (CBN - Pannoff, Stoytcheff & Co., 2013) анализатори от същата агенция заключават, че в България пазарът на BI решения изостава много спрямо този на ERP системи, като едва около 10% от компаниите, които разполагат с ERP, имат и решение за бизнес анализи. Това означава, че BI софтуерът като цяло остава непознат за българския бизнес, което до голяма степен се дължи на недостатъчния или неподходящ маркетинг, който не е съобразен с бизнес реалностите на потенциалните клиенти. Най-много BI решения има внедрени в големи компании.

5. Насоки за избор на BI софтуер

В проучване на Gartner Inc., проведено през 2014г. сред клиенти, ползващи бизнес

интелигентни решения (Gartner, 2014), се стига до заключението, че опитът на клиентите е от голямо значение при избор на подходящ софтуер. Удовлетвореността на клиентите от използваните от тях BI платформи, се оценява в няколко аспекта - качество на продукта, осигурена поддръжка и опит на доставчика, като всички те се оказват много важни за крайните потребители.

Мега доставчиците на големите BI платформи продължават да са по-ниско оценявани от потребителите по много от критериите за успешно използване – доколко лесно се работи със софтуера, функционалности и цялостно впечатление от решението, особено за големите и сложни внедрявания. По-високо се оценяват доставчиците на BI решения от класа Data Discovery Tools, тъй като техните решения се считат за по-разбираеми и по-лесни за използване от бизнес потребителите. Пазарните дялове именно за този тип доставчици нарастват през последните няколко години. В големите компании все пак се предпочитат BI решенията на мега-доставчиците, а Data Discovery софтуер се внедрява и използва по-скоро като допълнителен, а не като основен BI инструмент.

Основните препоръки при избор на подходящ софтуер са потенциалните потребители да оценяват BI решенията не само по обичайните критерии – функционалност, усилия за интегриране и цена, а и по показатели, които оказват пряко влияние върху удовлетвореността на потребителите – осигуряване на качествена поддръжка, качество на продукта, степен на сложност при развитие и разширение на функционалностите, лесно използване, опитност на доставчика, потенциални ползи за крайните бизнес потребители. Освен това, търсенето на подходящо решение не трябва да се ограничава само сред по-известните мега-доставчици, а да се имат предвид и предложенията на по-малки и не толкова известни разработчици, тъй като в много случаи именно те могат да предложат най-подходящия софтуер, съобразен с конкретните индивидуални потребности и особености на крайните бизнес потребители. Препоръчително е и предварително да се събере информация от настоящи потребители на BI решенията, която обикновено се съдържа и в резултатите от проучвания на BI пазара. Ползена информация може да се получи и от предлаганите сравнителни анализи на съществуващите BI решения на пазара (напр. Ziff Davis, 2012),

които също дават добра представа за разликите във функционалностите, изискванията и възможностите на различните платформи.

Заключение.

Използването на специализирани решения за бизнес анализ е от изключително важно значение са компаниите, особено в съвременната динамична и силно конкурентна бизнес среда, защото те предоставят възможности за задълбочено анализиране на наличните данни и превръщането им в информация и знания за взимане на адекватни, навременни и точни управленски решения. На софтуерния пазар съществува голямо разнообразие от BI решения, като едни от най-авторитетните прочвания на BI пазара се предлагат от Gartner Inc., Forrester Research Inc. и IDC. При избора на подходящ продукт, бизнес потребителите трябва да се ръководят не само от цена, функционалности и време за реализация на проекта, а и от важни показатели за успешно внедряване като удовлетвореността на крайните потребители от функционалните възможности и конкретните бизнес ползи, осигуряваната поддръжка, лесното използване, натрупаният предишен опит на доставчиците, мнението на настоящи потребители.

Изследванията на българския BI пазар показват, че българският бизнес все още не е добре запознат с функционалните възможности на софтуерните решения за бизнес анализ, както и с бизнес потенциала, който те могат да осигурят. Това може би до голяма степен се дължи както на особеностите на съвременната българска бизнес среда (недостатъчна подкрепа и малко насърчителни мерки по отношение развитието на малки и средни предприятия, недостатъчни финансови ресурси, сложна икономическа обстановка и т.н.), така и на недостатъчната информираност на мениджърите относно съществуването и възможностите на новите бизнес информационни технологии. Тези проблеми произтичат и от недостатъчното предлагане на обучение по BI в българските университети, недостигът на финансови ресурси за осъществяване на научноизследователски проекти в тази област, ограниченото взаимодействие между академия и индустрия, и не на последно място, от недостатъчното владение на английски език от много ръководни кадри в българските компании, което се явява пречка при

опознаването на натрупания ценен чуждестранен опит и добри практики.

Литература

1. CBN - Pannoff, Stoytcheff & Co. (2013). CBN: BI софтуер е внедрен в 30 индустриални вертикали досега. Интернет страница на Computer World, 17 юни 2013г. http://computerworld.bg/43847_cbn_bi_softuer_e_vnedren_v_30_industrialni_vertikali_dosega&ref=more
2. CBN - Pannoff, Stoytcheff & Co. (2013). CBN: BI пазарът в България е недоразвит. Интернет страница на Computer World, 28 октомври 2013г. http://computerworld.bg/44902_cbn_bi_pazarat_v_balgariya_e_nedorazvit&ref=also
3. Columbus, L. (2014). Roundup of Analytics, Big Data & Business Intelligence Forecasts and Market Estimates, 2014. Forbes website, published on 24 June 2014. Available at: <http://www.forbes.com/sites/louiscolumbus/2014/06/24/roundup-of-analytics-big-data-business-intelligence-forecasts-and-market-estimates-2014/>
4. Evelson, B. (2012). The Forrester Wave™: Self-Service Business Intelligence Platforms, Q2 2012. Available at: http://www.sas.com/news/analysts/Forrester_Wave_Self_Service_105855_0612.pdf
5. Evelson, B. (2013). The Forrester Wave™: Enterprise Business Intelligence Platforms, Q4 2013. Available at: <http://www.sas.com/news/analysts/the-forrester-wave-enterprise-business-intelligence-platforms-q4-2013.pdf>
6. Evelson, B. (2014). The Forrester Wave™: Agile Business Intelligence Platforms, Q3 2014. Available at: https://www.sas.com/content/dam/SAS/en_us/doc/analystreport/forrester-wave-agile-bi-platforms-107215.pdf
7. Gartner Inc. (2014). Survey Analysis: Customers Rate Their BI Platform Vendor, 2014. Available at: <http://www.gartner.com/technology/reprints.do?id=1-23EKW6Z&ct=141020&st=sg#f-d2e682>
8. Gartner Inc. (2015). Magic Quadrant for Business Intelligence and Analytics Platforms. Available at: <http://www.gartner.com/technology/reprints.do?id=1-2ACLP1P&ct=150220&st=sb>
9. Vesset, D., McDonough, B., Schubmehl, D. et al. (2014). Excerpt from Worldwide Business Analytics Software 2014–2018 Forecast and 2013 Vendor Shares. IDC, 2014. Available at: http://www.sas.com/content/dam/SAS/en_us/doc/analystreport/idc-ba-apa-vendor-shares-excerpt-103115.pdf
10. Vesset, D., McDonough, B., Wardley, M., Schubmehl, D. (2012). Market Analysis: Worldwide Business Analytics Software 2012–2016 Forecast and 2011 Vendor Shares. IDC, www.idc.com
11. Ziff Davis, Inc. (2012). Enterprise Business Intelligence Comparison Guide. Available at: https://s3.amazonaws.com/formcomposer/assets/asset/production/items/1071/zd-cg-enterprise-biz_intel_061912.pdf
12. Владков, В. (2014). 200 ERP&BI проекта са реализирани у нас през 2013 г. Интернет страница на Computer World, 18 ноември 2014г. http://computerworld.bg/46960_200_erpbi_proekta_sa_realizirani_u_nas_prez_2013_g

Дорина Кабакчиева
УНСС, София
Катедра: Информационни технологии и комуникации (ИТК)
София, Студ. град „Христо Ботев“
e-mail: dkabakchieva@unwe.bg



ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СЪСТАВА НА БИОДИЗЕЛОВИ ГОРИВА ЧРЕЗ ГАЗ ХРОМАТОГРАФСКИ МЕТОДИ

Зилия Мустафа, Румяна Милина

DETERMINATION OF BIODIESEL FUEL COMPOSITIONS BY GAS CHROMATOGRAPHIC METHODS

Zilya Mustafa, Rumyana Milina

ABSTRACT: Two GC quantitative methods to calculate individual FAMES were compared: Area % and Internal standard. The both methods were applied for analysis of two certified reference materials. The statistical processing of the obtained results demonstrates the accuracy and precision of the two methods and allows them to be compared. For further chemometric investigations of biodiesel fuels by their FAME-profiles any of those methods can be used. The information obtained can be used for selection of feedstocks to produce biodiesels with certain properties, for assessing their interchangeability, for fuel spillage and remedial actions in the environment.

Keywords: Biodiesel fuel, fatty acid methyl esters, gas chromatography, vegetable oil, animal fat.

Въведение

Биодизелът е потенциален възстановяем заместител на дизеловото гориво. Като „зелено гориво“, биодизелът е биоразградим, нетоксичен, не съдържа метали, сяра, канцерогенни ароматни въглеводороди и предизвиква по-нисък парников ефект от конвенционалните дизелови горива [1-3].

Съществуват различни процеси и суровини за производство на биодизел [4-6]. Трансестерификацията на растителни масла и животински мазнини с алкохол (в повечето случаи метанол) е най-атрактивната и широко използвана методология в света, и в България също. Така произведеното биогориво се дефинира като смес от моноалкилни (метилов) естери на дълговерижни мастни киселини (FAME).

По настоящем, най-често използваните суровини са растителни масла (около 80 %), предимно соево масло в САЩ, рапично и слънчогледово масло в Европа и палмово масло в Югоизточна Азия. Други суровини с реален или потенциален търговски интерес са животински мазнини, неядливи масла и отпадъчни мазнини. Използваните суровини варират в зависимост от географията, климата и икономиката на страната. Традиционно в България суровините са слънчогледово и рапично масло.

Тъй като биодизелът е смес от FAME, неговите свойства зависят от химичната структура на индивидуалните метилови естери и тяхното количество (FAME профил). Този профил се определя от суровината и произхода на използваното масло [1, 7]. Така, FAME профилът може да служи за избор на суровини за производство на биогорива [7, 8], за изследвания на свойствата [9, 10], за разливи и саниращи дейности в околната среда [11].

FAME профилите на биогоривата се определят с хроматографски методи, които дават разнообразна качествена и количествена информация за състава. Най-често използваните методи са газова хроматография с пламъчно-йонизационен детектор (GC-FID), комбинацията газова хроматография с мас спектрометрия (GC-MS) [12-15] и високоефективна течна хроматография [16].

Целта на тази работа е да се приложи газова хроматография на биодизелови горива чрез използване и оценка на различни методи за количествен анализ на съдържанието на индивидуалните естери, така че получените FAME профили да са по метод с установени точностни характеристики. За целта са използвани биогорива, получени от различни типове масла, чрез трансестерификация. В изследването са използвани само тези, които отговарят на изискванията на БДС EN 14214 [17].

Експериментална част

1. Стандарти и реагенти

Сертифицирани сравнителни материали: Fatty Acid Methyl Ester (B100), Methyl heptadecanoate (C17:0) закупени от Spex CertiPrep; F.A.M.E. Mix Standard Rapeseed oil (cat № 07756), F.A.M.E. Mix C14 – C22 (cat № 18917) – закупени от Supelco; Метилови естери на мастни киселини – myristate (C14:0), palmitate (C16:0), palmitoleate (C16:1), stearate (C18:0), oleate (C18:1), linoleate (C18:2), linolenate (C18:3), arachidate (C20:0), cis-11-eicosenoate (C20:1), behenate (C22:0), cis-13-docosanoate (C22:1), tetracosanoate (C24:0), cis-15-tetracosanoate (C24:1) – закупени от Sigma-Aldrich.

Използвани са реагенти с известна аналитична чистота.

2. Проби

2.1. Известен произход

Десет биодизелови горива, налични в търговската мрежа, етикирани като проби от 1 до 10, произведени от слънчогледово масло (проби от 1 до 5) и рапично масло (проби от 6 до 10), четири биодизелови горива, лабораторно синтезирани чрез метанолна трансестерификация [8] на търговски масла, а именно проба 11 (слънчогледово масло), проба 12 (рапично масло), проба 13 (царевично масло), проба 14 (палмово масло).

2.2. Неизвестен произход

Проби от 15 до 18 са налични в търговската мрежа. За проби 15 и 16 имаме информация от производителите, че суровините са рапично и слънчогледово масло, съответно. За проби 17 и 18 суровините бяха напълно неизвестни.

3. Газова хроматография (GC)

Всички GC анализи бяха извършени на газ хроматографска система Agilent Technologies 7890A, оборудвана с FID, сплит/сплитлес инжектор и Agilent 7693A автоматичен про-

боотборник. Използвана беше хроматографска капиллярна колона HP-INNOWAX, 30m x 0.32mm ID и 0.25µm дебелина на филма. Като газ носител е използван хелий със скорост 1.5 ml/min. Потоците на водорода и въздуха бяха 40 ml/min и 400 ml/min, съответно, азот 40 ml/min. Обемът на инжектираната проба беше 1 µl при деление на потока 1:80. Температурите на инжектора и детектора бяха съответно 250°C и 300 °C. Температурната програма на колоната беше: начална температура 210 °C за 9 минути и до 230 °C със скорост 20 °C/min, задържане 10 минути.

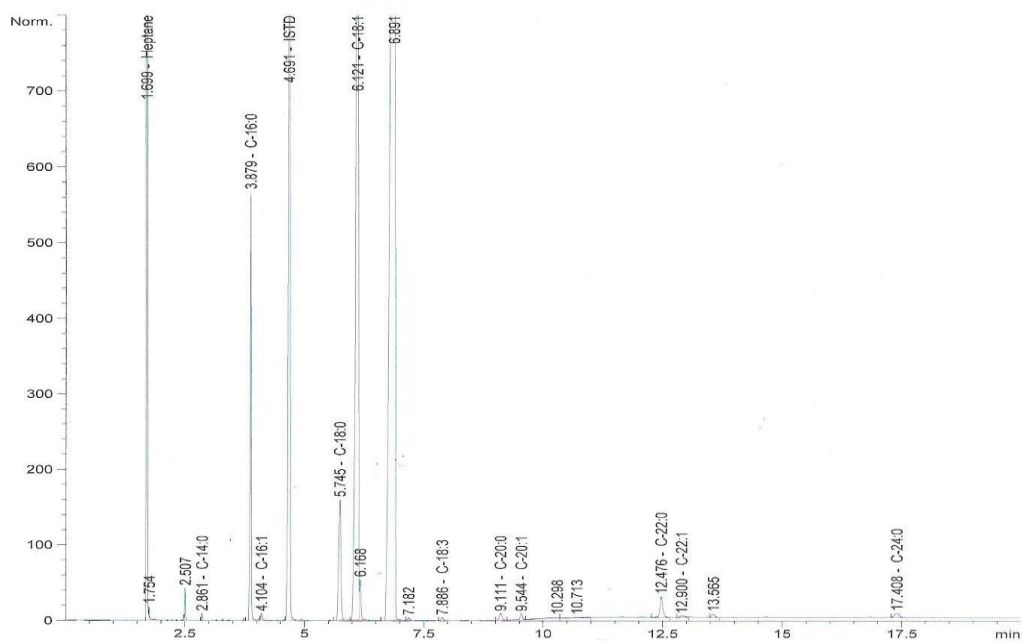
За контрол на инструмента, придобиване на данни и анализ беше използван софтуера ChemStation (Agilent Technologies).

GC-MS анализите бяха извършени с мас-спектрален детектор MSD 5975 C Inert XL EI/CI, с електронна йонизация (70eV), обхват на масите 30 – 500 m/z и същите хроматографски условия. Инжектираната проба беше 0.3 µl при деление на потока 1:100. Компонентите на биодизеловите горива бяха идентифицирани чрез инжектиране на стандарти (1) и чрез сравняване с мас спектри от библиотека NIST MS.

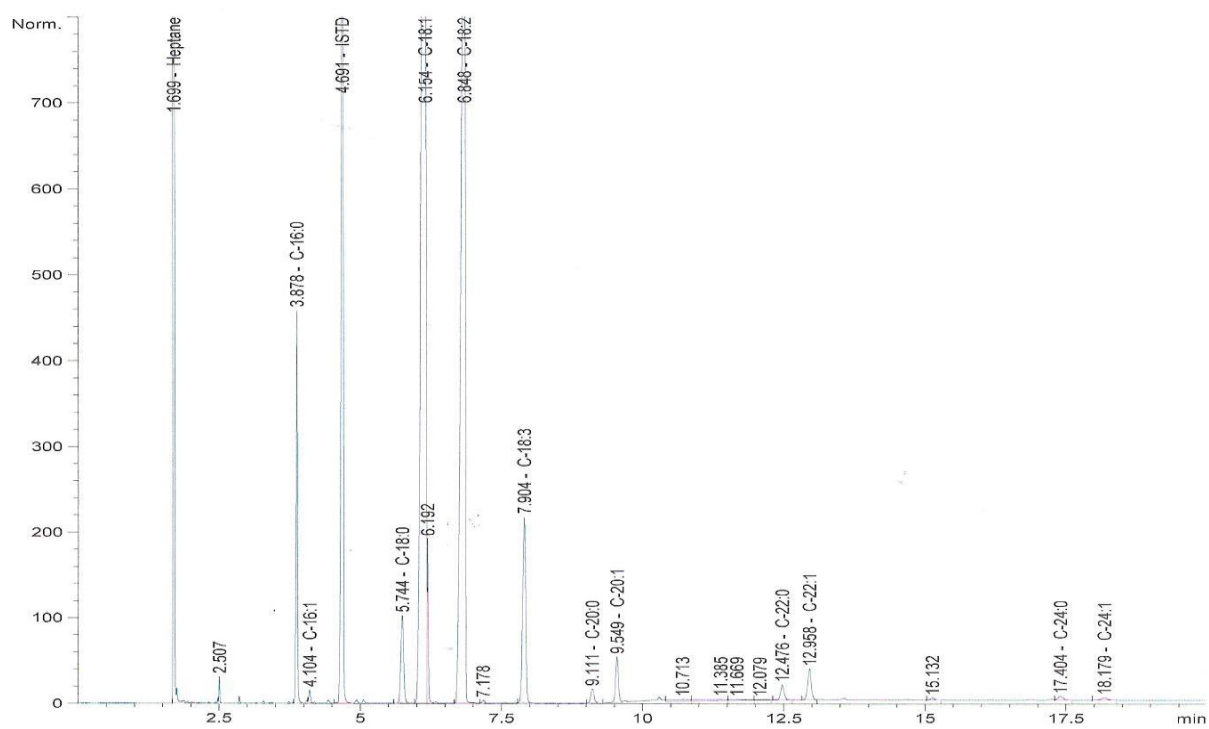
Резултати и дискусия

На фигури 1 и 2 са показани хроматограми на FAME от слънчогледово и рапично масло. Пиковите в ред на нарастване на времето на задържане са както следва: C14:0, C16:0, C17:0 (вътрешен стандарт IS), C18:0, cis9 C18:1, cis9cis12 C18:2, cis9cis12cis15 C18:3, C20:0, cis11 C20:1, C22:0, cis13 C22:1, C24:0, C24:1.

Хроматографските пикове са добре разделени, калибрационните криви на площите на пиковите срещу концентрациите на естерите са линейни. За C18:2 калибрационната крива от 1,0 до 60 % има $r^2 > 0,991$. Общото естерно съдържание беше изчислено по стандартния метод БДС EN 14103 [18]. Няма стандартен метод за определяне на индивидуалните FAME в биодизел.



Фиг. 1. ГХ – хроматограма на биодизел от слънчогледово масло



Фиг. 2. ГХ – хроматограма на биодизел от рапично масло

Ние използвахме и сравнихме два количествени метода за изчисляване на индивидуалните FAME в биодизел:

- Area % - изчислява площта на всеки FAME пик в хроматограмата като процент от общата площ на всички пикове.
- Метод на вътрешния стандарт (ISTD) – към пробите се добавя известно количество вътрешен стандарт C17:0. Изчисляват се съответните корекционни фактори, като се използват приготвени за целта смеси от естери.

Факторите се използват за коригиране на площите на всеки естер.

Двата количествени метода бяха приложени за определяне на съдържанието на FAME в сравнителните материали F.A.M.E. Mix C14 - C22 и F.A.M.E. Mix Rapeseed oil (1). Получените резултати са дадени в Таблицы 1 и 2. Стойностите за концентрациите са средни от шест анализа на всеки материал. За сравнение са дадени данните от Сертификата на всеки материал.

Таблица 1. Резултати от анализ на F.A.M.E. Mix C14 – C22

F A M E	Concentration (w%) by method						From Certificate of Analysis		
	Area %	SD	RSD (%)	ISTD	SD	RSD (%)	Concentration (w%)	SD	RSD
C14:0	4,2	0,02	0,57	3,9	0,02	0,50	4,1	0,06	1,46
C16:0	10,4	0,05	0,47	9,7	0,02	0,17	10,0	0,01	0,10
C18:0	6,3	0,10	1,51	6,1	0,01	0,20	6,0	0,10	1,67
C18:1	34,5	0,47	1,37	34,7	0,34	0,98	35,1	0,45	1,28
C18:2	35,2	0,52	1,48	35,0	0,35	1,01	35,9	0,68	1,89
C18:3	4,2	0,04	0,87	4,8	0,04	0,75	5,0	0,09	1,80
C20:0	2,1	0,02	1,17	1,9	0,02	0,95	2,0	0,03	1,50
C22:0	2,2	0,03	1,19	1,9	0,02	0,95	2,1	0,03	1,43

За да се използват резултатите за статистическа оценка, е необходимо да се изследва хомогенността на вариациите. За целта се използва теста на Кохран (G-test). Резултатите са показани в Таблица 3. В същата таблица са дадени и стойностите от теста на Фишер (F-test).

В Таблица 4 са показани резултатите за точност и прецизност на методите. Стойностите са изчислени от данните в Таблица 2.

Всички проби в това изследване са анализирани при описаните хроматографски условия и са изчислени по метода ISTD. Резултатите от анализите на пробите са дадени в Таблицы 5 и 6.

От Таблицы 1 и 2 се вижда, че SD за ниските концентрации на естерите са логически по-ниски от тези за по-високите такива, но RSD не зависи толкова силно от концентрацията. Данните са съпоставими със сертифицираните стойности. Таблица 3 показва хомогенност на вариациите, така че можем да изчислим средната стойност на RSD и да я използваме за статистическо сравняване на двата метода чрез F критериите. Тъй като F – отношението е по-малко от критичния F за 5 степени на свобода и ниво на значимост 0,05, то резултатите, получени по двата метода са статистически еднакви.

Таблица 2. Резултати от анализ на F.A.M.E. Mix Rapeseed oil

F A M E	Concentration (w%) by method						From Certificate of Analysis		
	Area (%)	SD	RSD (%)	ISTD	SD	RSD (%)	Concentration (w%)	SD	RSD
C14:0	0,9	0,05	0,50	1,0	0,01	0,49	1,0	0,01	1,00
C16:0	3,9	0,02	0,45	3,9	0,01	0,20	4,0	0,03	0,75
C18:0	2,9	0,05	1,61	2,8	0,02	0,71	3,0	0,02	0,67
C18:1	60,3	0,66	1,10	60,4	0,40	0,66	60,0	0,45	0,75
C18:2	11,9	0,06	0,52	12,0	0,10	0,83	12,0	0,09	0,75
C18:3	4,9	0,04	0,88	4,9	0,03	0,61	5,0	0,04	0,80
C20:0	2,9	0,03	1,10	3,1	0,03	0,98	3,0	0,03	1,00
C20:1	1,0	0,01	0,55	1,0	0,01	0,50	1,0	0,01	1,00
C22:0	3,1	0,03	0,85	2,9	0,02	0,69	3,0	0,02	0,67
C22:1	4,9	0,03	0,61	5,0	0,03	0,60	5,0	0,03	0,60
C24:0	2,9	0,02	0,69	3,1	0,03	0,97	3,0	0,02	0,67

Таблица 3. G-test и F-test стойности на резултатите в таблици 1 и 2

Results - Table 1		Results - Table 2		
Area %	ISTD	Area %	ISTD	
G – ratio*				G -crit
0.218	0.217	0.309	0.182	0.445
F – ratio**				F – crit (f =5, p=0,05)
1.57		1.03		5.05

$$*G - ratio = RSD_{max}^2 / \sum RSD_i^2$$

$$**F ratio = RSD_1^2 / RSD_2^2, RSD_1 > RSD_2$$

Таблица 4. Точност и прецизност на методите

F A M E	Concentration (%)	Results (Area %)	Recovery (%)	*CV (%)	**CI	Results (ISTD %)	Recovery (%)	*CV (%)	**CI
C14:0	1,0	0,9	90,0	0,56	0,9 ± 0,005	1,0	100,0	0,50	1,0 ± 0,005
C16:0	4,0	3,9	97,5	0,46	3,9 ± 0,018	3,9	97,5	0,26	3,9 ± 0,008
C16:1	3,0	2,9	96,7	1,62	2,9 ± 0,049	2,8	93,3	0,71	2,8 ± 0,021
C18:1	60,0	60,3	100,5	1,09	60,3 ± 0,692	60,4	100,7	0,66	60,4 ± 0,419
C18:2	12,0	11,9	99,2	0,50	11,9 ± 0,063	12,0	100,0	0,83	12,0 ± 0,105

C18:3	5,0	4,9	98,0	0,92	4,9 ± 0,042	4,9	98,0	0,61	4,9 ± 0,031
C20:0	3,0	2,9	96,7	1,03	2,9 ± 0,031	3,1	103,3	0,97	3,1 ± 0,031
C20:1	1,0	1,0	100,0	0,60	1,0 ± 0,006	1,0	100,0	0,60	1,0 ± 0,006
C22:0	3,0	3,1	103,3	0,97	3,1 ± 0,031	2,9	96,7	0,69	2,9 ± 0,021
C22:1	5,0	4,9	98,0	0,61	4,9 ± 0,031	5,0	100,0	0,60	5,0 ± 0,031
C24:0	3,0	2,9	96,7	0,69	2,9 ± 0,021	3,1	103,3	0,97	3,1 ± 0,031

*CV (%) – Coefficient of variation; n = 6; $\bar{x}$ - average values of the results

$$CV (\%) = \frac{\sqrt{(n - 1)}}{\bar{x}} * 100$$

**CI – Confidence Interval; t – Student's test; f = n-1, p = 0,05

$$CI = \bar{x} \pm t(f, p) * \frac{SD}{\sqrt{n}}$$

Таблица 5. FAME профили на биодизел (известен произход)

F A M E	COMPOSITION %													
	Sam- ple 1	Sam- ple 2	Sam- ple 3	Sam- ple 4	Sam- ple 5	Sam- ple 6	Sam- ple 7	Sam- ple 8	Sam- ple 9	Sam- ple 10	Sam- ple 11	Sam- ple 12	Sam- ple 13	Sam- ple 14
C14:0	0,08	0,15	0,05	< 0,05	0,20	0,06	0,05	0,05	0,06	0,06	0,05	0,05	0,06	1,25
C16:0	6,40	7,76	5,57	5,04	7,36	5,13	4,53	5,48	5,71	5,20	5,51	4,60	10,95	41,72
C16:1	0,13	0,15	0,10	0,15	0,23	0,18	0,24	0,51	0,15	0,28	0,08	0,22	0,20	0,23
C18:0	3,08	3,18	3,74	4,47	3,97	2,06	1,64	2,54	2,94	2,20	3,48	1,78	2,41	5,31
C18:1	27,3 5	26,2 3	30,30	26,51	27,96	56,00	60,84	55,41	50,90	56,12	22,24	55,87	32,40	39,85
C18:2	62,10	58,26	54,54	61,05	57,20	25,50	18,69	26,29	29,38	23,23	64,60	24,71	48,01	9,50
C18:3	0,09	1,72	1,30	1,52	0,10	4,87	7,92	5,62	7,50	7,80	0,05	5,25	1,20	0,28
C20:0	0,22	0,18	0,27	0,17	0,30	0,42	0,50	0,48	0,35	0,50	0,22	0,57	0,50	0,30
C20:1	0,24	0,09	0,89	0,36	0,24	1,14	1,58	0,98	0,80	1,22	0,15	1,27	0,30	0,28
C22:0	0,37	0,20	0,69	0,17	0,66	0,48	0,29	0,58	0,43	0,38	0,60	0,40	0,11	0,31
C22:1	0,08	0,09	0,20	0,26	0,23	0,94	0,38	0,71	0,30	0,45	0,10	0,58	0,10	0,10
C24:0	0,22	< 0,05	0,29	0,09	< 0,05	< 0,05	0,11	< 0,05	0,25	0,19	0,30	0,25	2,05	0,10
C24:1	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,15	0,18	< 0,05	0,08	< 0,05	0,08	0,45	0,11	0,29

Таблица 6. FAME профили на биодизел (неизвестен произход)

F A M E	COMPOSITION %			
	Sample 15	Sample 16	Sample 17	Sample 18
C14:0	0,06	0,06	0,18	0,06
C16:0	5,62	5,64	8,53	6,38
C16:1	0,32	0,14	0,22	0,22
C18:0	1,55	2,85	3,42	3,05
C18:1	55,29	35,80	31,09	52,22
C18:2	23,45	48,00	51,08	28,10
C18:3	7,62	1,96	0,10	6,71
C20:0	0,60	0,30	0,25	0,30
C20:1	1,50	0,50	0,30	0,75
C22:0	0,30	0,52	0,77	0,38
C22:1	0,36	0,31	0,23	0,40
C24:0	0,11	0,19	0,27	0,21
C24:1	< 0,05	0,07	0,13	0,08

Следователно, всеки един от тези методи за количествен анализ може да се използва за получаване на резултати, които да се използват за по-нататъшна математическа обработка на FAME – профилите на биогорива, за сравняване на хроматограми, за разграничаване по различни признаци и др. подобни изследвания. Резултатите в Таблица 4 показват, че точността и прецизността на методите са много близки. Границата на количествено определение (MQL) беше определена експериментално от шест анализа на смеси, съдържащи 1% C18:2. Изчислена като $3 \times SD$, MQL е 0,05%.

Заклучение

Проведени са GC анализи на биодизелови горива чрез използване и оценка на два метода за количествен анализ на индивидуалните естери в тях. Статистическото сравняване по различните точностни характеристики на методите, както и сравняването с резултатите от сер-

тифицирани сравнителни материали показаха, че за получаване на FAME – профили на биогорива може да се използва всеки от изследваните методи, тъй като те са с установени и съпоставими точностни характеристики. Така получените профили могат да бъдат оценявани, сравнявани, използвани за изследвания на свойствата на биодизелите и др. информация, свързана с избор на суровини за производство, условия за транспорт и съхранение на горивата, разливи и дейности по опазване на околната среда.

Литература

1. Hoekman S.K., A. Broch, C. Robbins, E. Cenicerros, M. Natarajan, 2012 “Review of biodiesel composition, properties, and specifications”, *Rewenable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp. 143-149.
2. Sharma Y.C., B. Singh, S.N. Upadhyay, 2008 “Advancements in development and characterization of biodiesel: A review”, *Fuel*, 87, pp. 2355-2373.
3. Atabania A.E., A.S. Silitonga, I.A. Badruddina, T.M.I Mahlia, H.H. Masjuki, S.

- Mekhilef, 2012 “A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, pp. 2070-2093.
4. Leung D., X. Wu, M.K.H. Leung, 2010 “A review on biodiesel production using catalyzed transesterification”, *Applied Energy*, 87, pp. 1083-1095.
5. Demirbas A., 2009 “Progress and recent trends in biodiesel fuels”, *Energy Conversion and Management*, 50, pp. 14-34.
6. Balat M., 2011 “Potential alternatives to edible oils for biodiesel production – A review of current work”, *Energy Conversion and Management*, 52, pp. 1479-1492.
7. Ramos M.J., C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, A. Perez, 2009 “Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”, *Bioresource Technology*, 100, pp. 261-268.
8. Moser B.R., S.F. Vaughn, 2012 “Efficacy of fatty acid profile as a tool for screening feedstocks for biodiesel production”, *Biomass and bioenergy*, 37, pp. 31-41.
9. Leung D.Y.C., B.C.P. Koo, Y. Guo, 2006 “Degradation of biodiesel under different storage conditions”, *Bioresource Technology*, 97, pp. 250-256.
10. Knothe G., 2007 “Some aspects of biodiesel oxidative stability”, *Fuel Processing Technology*, 88, pp. 669–677.
11. Khoury R.R., D. Ebrahimi, L. Hejazy, M.P. Bucknall, R. Pickford, D.B. Hibbert, 2011 “Degradation of fatty acid methyl esters in biodiesels exposed to sunlight and seawater”, *Fuel*, 90, pp. 2677-2683.
12. Prados C.P., D.R. Rezende, L.R. Batista, M.I.R. Alves, N.R.A. Filho, 2011 “Simultaneous gas chromatographic analysis of total esters, mono-, di-, and triacylglycerides and free and total glycerol in methyl or ethyl biodiesel”, *Fuel*, 96, pp. 476-481.
13. Dodds E.D., M.R. McCoy, L.D. Rea, M.J. Kennish, 2005 “Gas chromatographic quantification of fatty acid methyl esters: flame ionization detection vs election impact mass spectrometry”, *Lipids*, 40, pp. 419-428.
14. Mondello L., A. Casilli, P.Q. Tranchida, R. Costa, B. Chiofalo, P. Dugo, 2004 “Evaluation of fast gas chromatography and gas chromatography – mass spectrometry in the analysis of lipids”, *J. Chromatogr. A*, 1035, pp. 237-247.
15. Adam F., F. Bertoncini, V. Coupard, N. Charon, D. Thiebaut, D. Espinat, M.C. Henion, 2008 “Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates. I. Determination of nature of biodiesels blend in diesel fuel”, *J. Chromatogr. A*, 1186, pp. 236-244.
16. Bravy E., G. Perrety, L. Montanary, 2006 “Fatty acids by high-performance liquid chromatography and evaporative light-scattering detector”, *J. Chromatogr. A*, 1134, pp. 210-214.
17. EN 14214:2008 + A1, Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – *Requirements and test methods*.
18. EN 14103 Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Ester and Linolenic Acid Methyl Ester Content; *European Committee for Standardization*, 2003.

Зиля Мустафа
 Университет „Проф. д-р Асен Златаров” –
 Бургас
 e-mail: zmustafa@abv.bg

Румяна Милина
 e-mail: rumjana_milina@abv.bg



ИЗПОЛЗВАНЕ НА БАЙЕСОВИ МРЕЖИ В ДИАГНОСТИКАТА НА ЗАБОЛЯВАНИЯ, ПРОЯВЯВАЩИ СЕ С УВЕЛИЧЕНА СЯНКА НА МЕДИАСТИНУМА

Людмила Димитрова, Олга Голубева

USING BAYESIAN NETWORKS IN THE DIAGNOSIS OF DISEASES THAT MANIFEST WITH INCREASED SHADOWS OF THE MEDIASTINUM

Lyudmila Dimitrova, Olga Golubeva

ABSTRACT: This study presents a Bayesian network model of potential use in the primary diagnosis of diseases that manifest themselves in the initial stage with an extended shadow of the mediastinum. In addition to x-ray data, the model considers many of the risk factors for the development of these diseases, as well as clinical and laboratory data. The aim of the proposed model is to assist physicians in the proper diagnosis of these relatively rare illnesses. This model was developed using the software package GeNIe & SMILE. Model parameters are estimated based on the partial statistics using NoisyMax model. The use of the proposed bayesian network model is illustrated for the diagnosis of specific clinical cases.

Keywords: Bayesian networks, medical diagnostics, increased shadow of the mediastinum

Въведение

При провеждане на профилактичните флуорографски прегледи при някои пациенти могат да се открият увеличени сенки на медиастиума (средостението). Това изменение в рентгеновата картина може да бъде причинено от различни заболявания - саркоидоза, лимфома на Ходжкин, Неходжкинови лимфоми, централен рак на белия дроб (когато туморът е разположен около главните бронхи, а не на периферията на белия дроб) и един от видовете туберкулоза - туберкулоза на интраторакалните лимфни възли (Burgener, Korman, 1997). Съществуват още много заболявания, при които може да се уголеми сянката на медиастиума, но те още с дебюта си дават ярка клинична картина – т.е. не могат да бъдат открити случайно при профилактично рентгеново изследване.

Туберкулозата (ТВ) е древно заболяване, но не и болест на миналото (Small, 2010, Jacob, 2011, Perez-Velez, 2012). След като изчезна от дневния ред на организациите по общественото здраве през 60-те и 70-те години, тя се появи отново в началото на 90-те по няколко причини, включително появата на пандемията от ХИВ/СПИН и увеличената лекарствена резистентност. Заболеваемостта варира силно в зависимост от географския регион – особено висок е процентът на заболялите

в Азия и Южна Африка. По данни на световната здравна организация WHO разпространеността на ТВ в България през последните 4 години е около 30 на 100000 души (WHO, 2014).

Разпространението на саркоидозата (SD) също варира значително между различните етнически и географски популации. Най-висока годишна заболеваемост се наблюдава в страните от Северна Европа (от 5 до 40 на 100000 души). Представителите на негроидната раса боледуват 4 пъти повече в сравнение с тези на бялата раса (O'Regan, Bergman, 2012), жените боледуват по-често от мъжете.

Лимфомата на Ходжкин (HL) е злокачествено заболяване на лимфните тъкани. Дебютът на HL в индустриализираните страни показва бимодално разпределение с първи пик през третото десетилетие и втори пик след петдесет години, мъжете са засегнати по-често от жените. Честотата на възникване на HL за Великобритания и САЩ е съответно 2.4 и 2.8 на 100 000 души (Al-Tonbary, 2012).

Неходжкиновите лимфоми (NHLs) са хетерогенна група от злокачествени заболявания, произтичащи от лимфоидната тъкан. Области с най-висока заболеваемост от NHLs са Северна Америка, Европа и Океания. Среща се по-често при мъжете - средно 6.1/100000, отколкото при жените - 4.2/100000 (Boffetta, 2011).

Ракът на белия дроб (LC) е най-честото злокачествено заболяване в световен мащаб (Xue, Liu, Pan, Wang, Wang, Zhang, Wang, Wang, 2013). Заболеваемостта е в диапазона от 30 до 50 на 100000 души (Lung Cancer Statistics, 2012), по-голяма е при мъжете, но това е следствие на по-големия брой пушачи сред мъжкия пол. Случаите на централния рак са около 60% от всички случаи (Федик, Гордиенко, 2009).

Изброените заболявания се наблюдават и лекуват от различни специалисти и лечението им се различава кардинално. Пръв с тези пациенти в разглежданата ситуация се среща общопрактикуващият лекар, който в резултат на прегледа на пациента, както и на данните от рентгена и общата кръвна картина трябва да постави предварителна диагноза и да реши към какъв специалист да изпрати дадения пациент за допълнителна диагностика и лечение. Поради това, че тези заболявания се срещат рядко в практиката му, и поради факта, че в началния стадий те не дават сериозни оплаквания и ясна клинична картина, диагностицирането им може да бъде затруднено. Това води до закъснение в прилагането на правилното лечение.

Полезен инструмент, позволяващ използването на наличната информация за заболяванията за количествена оценка на вероятността на дадена диагноза, са байесовите мрежи. В настоящата работа е предложен байесов мрежов модел за подпомагане на диференциалната диагностика между изброените пет заболявания.

Байесови мрежи

Байесовите мрежи (Pearl 1988, Jensen & Nielsen, 2007, Heckerman, 2008, Darwiche, 2009, Fenton, & Neil, 2012, Kjærulff & Madsen., 2013) са инструмент на изкуствения интелект, който обединява теорията на графите с теорията на вероятностите. Те предоставят удобна рамка за описание на причинно-следствените връзки между стохастични променливи и за изпълнение на логически изводи.

Байесовите мрежи (Darwiche, 2009) съдържат две части: качествена – топологията на мрежата, и количествена – таблици на условните вероятности (ТУВ). Нека е зададено крайно множество от дискретни случайни променливи $U = \{X_1, X_2, \dots, X_n\}$, където X_i е m -мерен вектор. Съвместното разпределение на вероятностите в това множество може да бъде

представено с байесова мрежа $B = \langle G, \theta \rangle$, където G е насочен ацикличен граф, а θ – множество от таблици на условните вероятности. Възлите на графа представят събития или характеристики на описвания проблем, свързани с променливите $X_1, X_2, \dots, X_n$. Състоянията на възлите съответстват на състоянията на променливите. Ориентираните дъги съответстват на отношенията на условна зависимост на променливите. За всеки възел X_i е зададена таблица на условните вероятности, която описва вероятностните връзки между X_i и родителските ѝ възли $Pa(X_i)$, т.е. $P(X_i | Pa(X_i))$. Променливите без родители се наричат коренни възли и за тях се задават априорните безусловни разпределения на вероятностите. Условните независимости, кодирани в структурата на мрежата, позволяват съвместното разпределение на вероятностите P в множеството на променливите на графа G да се определи по израза:

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = \prod_{i=1}^n P(X_i | Pa(X_i)) \quad (1)$$

Маргиналното разпределение на вероятностите за даден възел на мрежата X_i се получава чрез сумиране по всички компоненти $j \neq i$:

$$P(X_i) = \sum_{X_{j \neq i}} P(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2)$$

Основният логически извод с байесовите мрежи е актуализацията на маргиналните вероятности – т.е. изчисляване на апостериорното разпределение на вероятностите при получаване на наблюдения E за някои от възлите в мрежата. Съществуват редица алгоритми за точен и приблизителен логически извод (Pearl 1988, Heckerman, 2008, Darwiche, 2009, Kjærulff & Madsen., 2013).

Байесовите мрежи намират широко приложение в медицинската диагностика (Miller, 1994, Fenton & Neil, 2010). Основният проблем при прилагането им за тази цел е сложността на конструиране на таблиците на условните вероятности за възлите с три и повече родители – размерът на ТУВ нараства експоненциално с нарастване на броя на родителите. Ако параметрите се определят чрез обучение на мрежата (Heckerman, Geiger & Chickering, 1995, Lauritzen, 1995, Buntine, 1996, Heckerman, 1998) с помощта на бази данни, е твърде вероятно да не съществуват данни за определени комбинации от редки болести поради липсата на пациенти с такъв набор от болести. Ако параметрите се оценяват от експертни оценки, това може да бъде решено.

перт, ситуацията е аналогична – възможно експертът никога да не се е срещал с подобна конфигурация от болести.

Един от начините за преодоляване на сложността на определяне на големи ТУВ е използването на т.н. канонични модели, които позволяват изграждането на разпределението на вероятностите на базата на ограничен набор от параметри. Най-известният модел е noisyOR, който изисква само един параметър за родител (Galán & Díez, 2000, Oníscoa, Druzdel & Wasyluk, 2001, Antonucci, 2011).

В модела noisyOR всяка причина C_i (бинарна случайна променлива) действа независимо от останалите причини за получаването на ефекта E (също бинарна променлива). За илюстрацията му обикновено се използва двуслойна байесова мрежа, в която първият слой съдържа променливите-причини (болести), а вторият слой – променливите-ефекти (симптоми). Нека E е следствие от n причини-предшественици $K = \{C_1, C_2, \dots, C_n\}$. Тъй като всяка причина C_i действа независимо от останалите, тя може да произведе ефекта с вероятност p_i :

$$p_i = P(E | C_{i \text{ only}}) = P(E | \bar{C}_1, \dots, C_i, \dots, \bar{C}_n) \quad (3)$$

Вероятността за получаване на ефекта за определена конфигурация на причините K се изчислява по израза:

$$P(E | K) = 1 - \prod_{i: C_i \in K^+} (1 - p_i) \quad (4)$$

където K^+ е подмножество на K за което C_i има значение *true*. Ако множеството е празно, т.е. не е налице нито една от причините, резултатната вероятност е нула. Това не съответства на моделираните реални проблеми, тъй като винаги съществуват неотчетени причини (немоделирани болести), грешки в измерванията и фалшиво-позитивни наблюдения. Отчитането на тези ефекти в модела noisyOR става чрез т.н. възел за утечки (leak node), който може да се разглежда като причина или “болест”, която винаги присъства и дава положителен ефект с вероятност p_L . Тази вероятност може да бъде включена в производението на формула (4) или изнесена като отделен множител:

$$P(E | K) = (1 - p_L) \prod_{i: C_i \in K^+} (1 - p_i) \quad (5)$$

Съществуват редица разширения и модификации на модела noisyOR (Díez & Galán, 2003, Li, Poupart & van Beek, 2011). Едно от тези разширения за случая на небинарни

променливи – noisyMAX се използва за задаване на ТУВ в настоящата работа.

Байесов мрежов модел

На фиг. 1 е представена байесова мрежа в помощ на диференциалната диагностика на изброените по-горе заболявания, характеризиращи се с увеличена сянка на медиастинума. Проектирането и логическият извод с модела са изпълнени със софтуерния продукт GeNie & Smile.

Описание на възлите на мрежата и възможните им състояния е дадено в таблица 1.

Като входни възли в мрежовия модел са включени рисковите фактори за съответното заболяване. Основните рискови фактори за развитието на туберкулоза (ТБ) са контакт с болен от ТБ, лоши условия на живот, отслабена имунна система поради хронични или автоимунни болести (напр. ревматоиден артрит), злоупотреба с алкохол, тютюнопушене и някои медикаменти като кортикостероиди (Rehm et al., 2009, Zumla, Raviglione et al., 2013, Jurcev-Savicevic et al., 2013). Младите хора (*Възраст < 20g*) боледуват по-често. Саркоидозата е най-разпространена във възрастта 20-40 години, влияе се от наследствени фактори, пол, раса, географски район и някои професионални вредности – емисии на метали, повишена влажност (Kucera et al., 2003, Newman et al., 2004, Iannuzzi et al., 2007). Освен отбелязаното по-горе влияние на възрастта и пола, HL се влияе от наследствеността, от прекарани автоимунни и/или инфекциозни заболявания като вирусите EBV и H.pilory, по-често се среща сред пушачите и хората с наднормено тегло (Al-Tonbary, 2012). NHLs и LC са болести на напредналата възраст. Рискови фактори за NHLs са прекарани инфекциозни и автоимунни заболявания, някои производствени вредности – например пестицидите (Boffetta, 2011). Както е известно тютюнопушенето рисков фактор с голяма тежест за LC. Рискови фактори са и редица производствени вредности, замърсяване на въздуха, прекарани белодробни болести (Xue et al., 2013).

Основни показатели за диагностиката са крайните възли на мрежовия модел, групирани по смисъл в три категории – резултати от клиничния преглед, клиничен анализ на кръвта и данни от рентгенографското изследване.

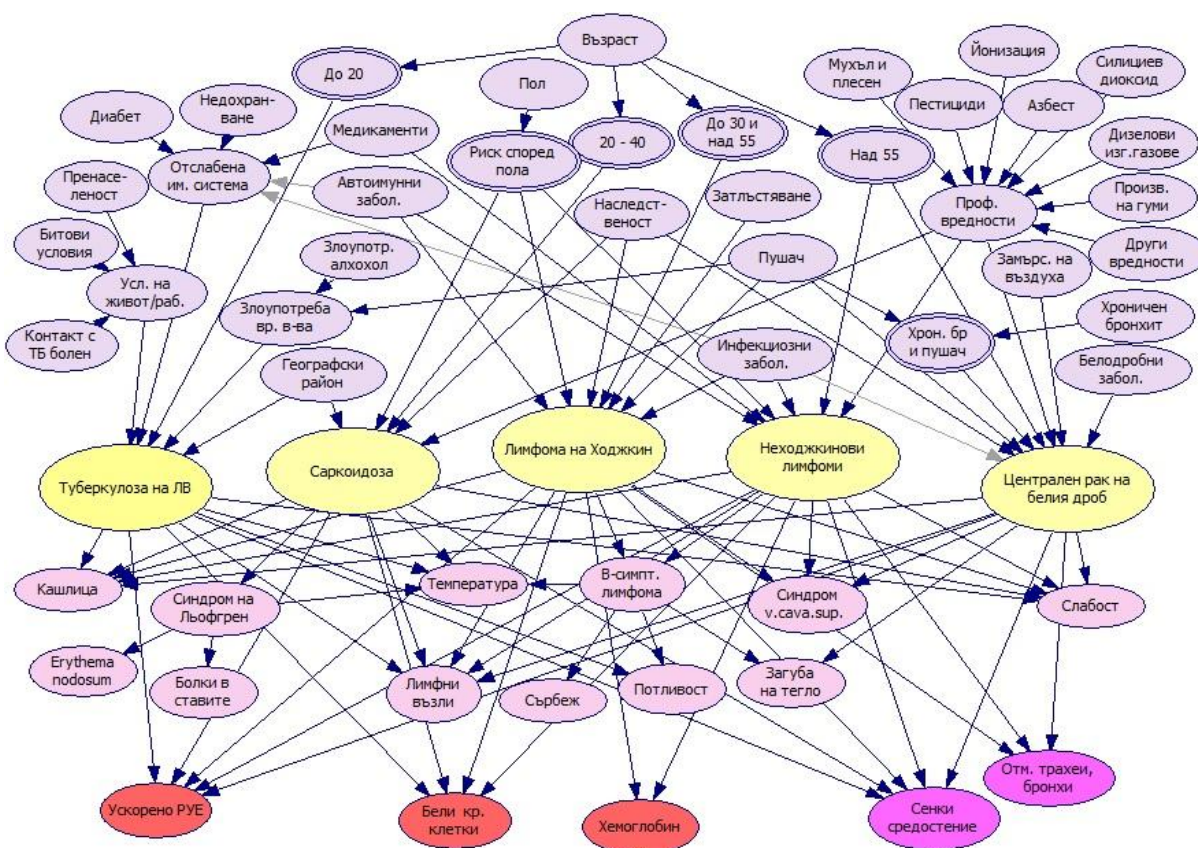
Оценките за влиянието на рисковите фактори, цитирани в научните изследвания, по правило се движат в широки граници, затова

в настоящата работа са използвани усреднени значения. Това е достатъчно за приблизителна количествена оценка на степента на влияние на даден рисков фактор върху разпределението на вероятностите на централните възли в мрежата-диагностицираните болести.

Резултатите от клиничния преглед са представени чрез 12 възли в модела. В така поставената задача – случайно открита сянка в средостението, болният може да не съобщава за оплаквания. Но при внимателно интервюиране може да се изясни, че в последно време се появила *Слабост* (варираща от уморямост до отпадналост при заболявания от лимфоми). Възможни са оплаквания от *Потливост*, *Сърбеж*, повишена *Температура* (от субфебрилност при туберкулоза до повисоки цифри при лимфоми). *Загуба на тегло* е характерна в различна степен за всички разглеждани болести. При наличието на един или няколко от последните четири изброени симптома имаме т.н. *В-симптом* за лимфомите. Възможни са *Болки в ставите*, съпътствани периодично от червеникав обрив - *Erythema nodosum* и повишена *Температура*.

В комбинация трите представляват *Синдром на Льофгрен* при саркоидоза. Тъй като появилите се образувания притискат гръдния кош, често присъства *кашлица* - най-често суха, а понякога влажна (по-характерна за рака на белия дроб). *Синдромът на горна празна вена (v. cava superior)* е характерен за болните от рак и саркоидоза, но не винаги се проявява. За различните заболявания са характерни в различен процент от случаите липса на изменения или изменения на външните *Лимфни възли* с различен характер – леко увеличени и меки при туберкулоза и саркоидоза, плътни, често сливащи се в конгломерати при Неходжкиновите лимфоми.

По описанието на флуорограмата- възел *Сенки средостение*, лекарят може да съди за характера на сенките – едностранни или двустранни (характерни за лимфомите и саркоидозата), с ясни или размити контури (поради съпътстващите възпалителни заболявания на белодробната тъкан при рака и туберкулозата контурите на сянката често са размити).



Фиг.1. Байесов мрежов модел

Таблица 1. Име, тип и състояния на възлите на модела

Възел	Тип	Състояния	Възел	Тип	Състояния
Възраст	Chance-general	<20, 20_30, 30_40, 40_55, over_55	Произв. на гуми	Chance - General	yes, no
До 20	Deterministic	yes, no	Други вредности	Chance - General	yes, no
20-40	Deterministic	yes, no	Проф. вредности	Chance-NoisyMax	riskLC, riskNHL,no
До 30 и над 55	Deterministic	yes, no	Хроничен бронхит	Chance - General	yes, no
Над 55	Deterministic	yes, no	Кашлица	Chance-NoisyMax	wet, dry, no_or_mild
Пол	Chance-general	male, female	Замърс. на въздуха	Chance - General	outdoor, indoor, no
Риск според пола	Deterministic	SD_risk_gender HL_risk_gender no_influence	Белодробни заболявания	Chance - General	pneumonia,TB, siliçosis, emphysema, no
Контакт с ТБ болен	Chance-general	yes, no	Erythema nodosum	Chance-general	yes, no
Битови условия	Chance-general	poor, meduim good	Болки в ставите	Chance-general	yes, no
Пренаселеност	Chance-general	yes, no	Синдром на Льофрен	Chance-general	yes, no
Условия на живот/работа	Chance-NoisyMax	risky, no	Лимфни възли	Chance-NoisyMax	conglomerates single, normal
Диабет	Chance-general	yes, no	В-симптом лимфома	Chance-NoisyMax	yes, no
Недохранване	Chance-general	yes, no	Сърбеж	Chance-general	yes, no
Медикаменти	Chance-general	corticosteroids, immune_supp-ress. drugs, no	Потливост	Chance-general	yes, no
Автоимунни заболявания	Chance-general	rheum_athritis, lupus_eryth., sjogrens_synd., psoriasis, coeliac_disease, no	Сенки средостение	Chance-NoisyMax	unilaterall_clear, unilateral_fuzzy, bilateral_clear, bilateral_fuzzy, no_shadow
Отслабена имунна система	Chance-NoisyMax	yes, no	Загуба на тегло	Chance-NoisyMax	yes, no
Злоупотреба с алкохол	Chance-general	yes, no	Слабост	Chance-NoisyMax	weakness, tiredness, no
Злоупотреба с вр. вещества	Chance-general	yes, no	Синдром v.cava.sup.	Chance-NoisyMax	yes, no
Географски район	Chance-general	South_East_Asia Western_Pacific Other	Бели кръвни клетки	Chance-NoisyMax	leukocytosis, leucopenia, normal
Наследственост	Chance - General	fam_hist_SK, fam_hist_HL AI_des_or_allergy, fam_hist_LK, no	Ускорено PVE	Chance-NoisyMax	under_40, until_40, normal
Затлъстяване	Chance - General	BMI_over_30,no	Хемоглобин	Chance-NoisyMax	anemia, normal
Пушач	Chance - General	passive,active,no	Отм. трахеи, бронхи	Chance-NoisyMax	yes, no
Инфекциозни заболявания	Chance-NoisyMax	H_Pylori,HBV_HCV, EBV, HTLV_1, KSHV, no	Температура	Chance-NoisyMax	under_38, subfebrilitet, normal
Мухъл и плесен	Chance - General	yes, no	Хрон. бронхит и пушач	Deterministic	yes, no
Пестициди	Chance - General	yes, no	Рак на белия дроб	Chance-NoisyMax	yes, no
Йонизация	Chance - General	yes, no	Туберкулоза на ЛИБ	Chance-NoisyMax	yes, no
Азбест	Chance - General	yes, no	Саркоидоза	Chance-NoisyMax	yes, no
Силициев диоксид	Chance - General	yes, no	Лимфома на Ходжкин	Chance-NoisyMax	yes, no
Дизелови изг.газове	Chance - General	yes, no	Не-Ходжкинови лимфоми	Chance-NoisyMax	yes, no

Общият анализ на кръвта включва възлите *Ускорено PVE*, *Бели кръвни клетки* и *Хемоглобин*. За саркоидозата е характерна левкопения, за лимфомите - левкоцитоза. При заболяване от лимфоми може да има анемия. Белодробният рак и Неходжкиновите лимфоми често предизвикват значително повишение на скоростта на утаяване на еритроцитите (>40), при туберкулоза и лимфома на Ходжкин повишението е по-малко (<40).

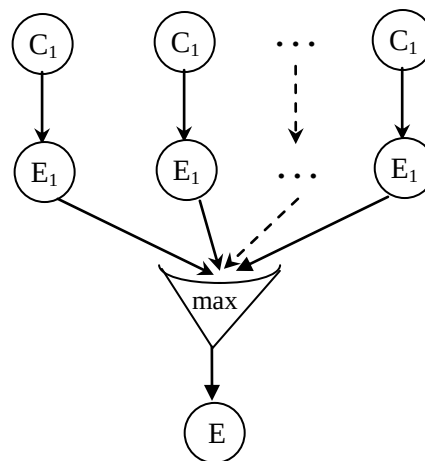
За болшинството входни възли на байесовата мрежа - различните рискови фактори, е зададено априорно разпределение на вероятностите, съответстващо на отсъствие на зададения рисков фактор – хронично заболяване, вредно въздействие и т.н. Затова при използването на мрежата за конкретен случай следва да се зададат само наблюденията, съответстващи на отклонения от нормата. Изключение правят възлите, задаващи разпределението по възраст, пол, битови условия, пушачи.

Шест от възлите в мрежата са зададени като детерминистични със състояния *yes/no*. Пет от тях - *До 20*, *20-40*, *До 30* и *над 55*, *Над 55* и *Риск според пола* определят дали лицето попада в рисковата група за дадено заболяване според значението на родителския възел *Възраст* или в рисковата група по пол според значението на родителския възел *Пол*. Шестият детерминистичен възел *Хроничен бронхит и пушач* показва дали заболяването от хроничен бронхит действа като рисков фактор за рака на белия дроб – според изследванията това е така само за пушачите.

За задаване на таблиците на условните вероятности на болшинството от възлите в модела е използван модела NoisyMax, който представлява разширение на модела NoisyOr за нелогически възли, т.е. възли с повече от две състояния. Тези два модела са най-често използвания подход за преодоляване на проблема с експоненциалното нарастване на размера на ТУВ при нарастване на броя на родителските възли и броя на състоянията им (Díez & Galán, 2003, Li, Roupert & van Beek., 2011). Причинно-следственото взаимодействие може да бъде моделирано с NoisyMax, ако са изпълнени следните 3 условия: (1) Дъщерният възел и всички родителски трябва да са променливи-индикатори за степента на присъствие на аномалия (2) всеки от родителите трябва да представлява причина, която предизвиква ефекта (дъщерния възел) при отсъствие на останалите причини (3) не трябва да съществува значителна синергия между причините.

В моделирания от нас проблем третото условие не се удовлетворява напълно за възлите, представящи ефекта (симптома) на диагностицираните болести. Съществуват ред изследвания, според които присъствието на някоя от тях се явява рисков фактор за друга, т.е. разглежданите заболявания може да си влияят значително. Но с оглед на това, че моделът се предлага за поддръжка на приемането на решение за диагнозата при случайно открита сянка, без сериозни и дългосрочни оплаквания на пациента, присъствието на повече от едно заболяванията е малко вероятно. По тази причина NoisyMax е удовлетворително приближение за разглежданата задача.

В модела NoisyMax ефектът E , предизвикван от комбинираното независимо действие на няколко причини $C_1, C_2, \dots, C_n$, се задава чрез операцията $\max$ (фиг. 2):



Фиг. 2. Схема на модела NoisyMax, използван за генериране на ТУВ байесовата мрежа

Разпределението на вероятностите на променливата-ефект E при зададени причини се задава с израза:

$$P(E | C_1, C_2, \dots, C_n) = \sum_{E=\max(E_1, \dots, E_n)} \prod_{i=1}^n P(E_i | C_i) \quad (5)$$

При използването на този модел е необходимо задаването на множеството условни вероятности $\{P(E_i | C_i)\}$.

Parent	State	Контакт с болен	Пренаселеност	Битови условия	LEAK
risky	yes	0.2	0	0.2	0
	no	0.8	1	0.8	1
no	yes	0.15	0.1	0.05	0.05
	no	0.85	0.9	1	0.95

Фиг. 3. Параметризация на възела *Условия на живот/работа* по каноничния модел NoisyMax

На фиг.3 са представени зададените условни вероятности за възела *Условия на живот/работа*.

Алгоритъмът за логически извод преобразува оператора $\max$ в разпределение на вероятностите, съответстващо на детерминираната функция $\max$:

$$P(E | E_1, E_2, \dots, E_n) = \begin{cases} 1 & \text{ако } E = \max(E_1, E_2, \dots, E_n) \\ 0 & \text{в противен случай} \end{cases} \quad (6)$$

Получената пълна таблица на условните вероятности на възела *Условия на живот/работа* е показана на фиг. 4.

		yes			no			yes			no		
		poor	medium	good	poor	medium	good	poor	medium	good	poor	medium	good
Контакт с болел	yes	0.4832	0.4528	0.392	0.354	0.316	0.24	0.354	0.316	0.24	0.1925	0.145	0.05
Пренаселеност	yes	0.5168	0.5472	0.608	0.646	0.684	0.76	0.646	0.684	0.76	0.8075	0.855	0.95
Усл. на живот	poor												
Усл. на работ.	poor												

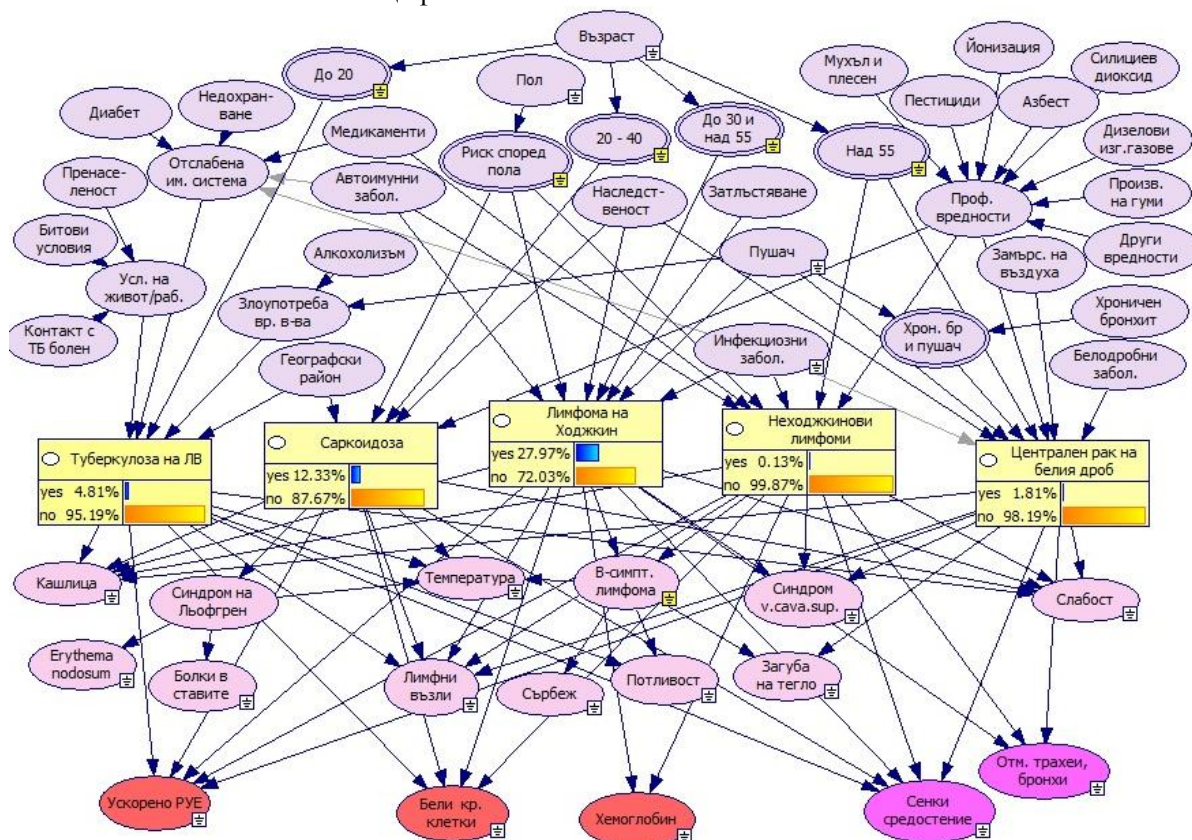
Фиг.4 Генерирана ТУВ на възела *Условия на живот/работа*

Nikovski, 2000 предлага методика за оценка на параметрите на модела NoisyOr по данни за селективността и специфичността на

дадено медицинско изследване или симптом. Чувствителността или селективността (Se) определя способността на диагностичния метод да дава правилен резултат и се определя като частта на положителните резултати сред всички проведени тестове. Специфичността (Sp) е способността на диагностичния метод да не дава лъжливо-положителни резултати, и се определя като частта на истинно отрицателните резултати сред здрави лица в групата на изследваните.

Този подход е използван за оценка на вероятностите $P(E_i | C_i)$ и остатъчните фактори за възлите на модела (симптоми, данни от клиничния преглед и резултати от изследвания), за които съществуват статистични данни за селективността и специфичността. При липсващи статистически данни за специфичността параметрите са оценени на базата на чувствителността и експертна оценка.

Полученият модел е тестван за конкретни случаи от клиничната практика на общопрактикуващи лекари. Във всички случаи моделът показва като най-вероятна действително регистрираната диагноза.



Фиг 5. Използване на модела в помощ на диагностиката: апостериорно маргинално разпределение на вероятностите за петте разглеждани диагнози в конкретен клиничен случай

На фиг. 5 е показано апостериорното разпределение на възлите – диагностицирани болести, при задани като наблюдения параметрите за следния клиничен случай: мъж на 56 години, пушач, шофьор (*Пол = male, Възраст = >55, Пушач = active, Дизелови изг. газове = yes*). Прекарал е инфекционна мононуклеоза (*Инфекциозни заболявания = EBV*). Флуорограмата показва двустранно разширени сянки с ясни контури (*Сенки средостение = bilateral_clear*). Пациентът напоследък е отслабнал, изпитва необичайна уморемост и понякога се поти през нощта (*Загуба на тегло = yes, Слабост = tiredness, Потливост = yes*). Клиничният анализ на кръвта показва лейкоцитоза (*Бели кръвни клетки = leukocytosis*). Всички останали параметри на анамнезата и клиничния анализ на кръвта са в норма. Логическият извод при зададените наблюдения посочва като най-вероятна предварителна диагноза *Лимфома на Ходжкин* с вероятност 27.97%, пред *Саркоидоза* -12.33% и *Туберкулоза на лимфните възли* 4.81%. Получената прогноза на модела съответства на реално поставената диагноза.

Заклучение

Заболяванията, характеризиращи се с уголемена сянка на медиастиума на началния етап се развиват безсимптомно или проявяват неясно изразена симптоматика. За поставяне на правилната първоначална диагноза е важно да се вземат под внимание със съответната тежест всички значими показатели.

Предложеният байесов модел включва посочените в литературата рискови фактори и данни от прегледа, които трябва да се отчетат от общопрактикуващия лекар при диференциалната диагностика между петте основни болести, причиняващи уголемяване на сенките на медиастиума. При оценката на параметрите на модела са взети под внимание статистическите данни за степента на влияние на различните фактори върху риска от дадено заболяване и за селективността и специфичността на различните симптоми.

Моделът дава правилни прогнози за разглежданите клинични случаи и може да се използва като средство за поддръжка на приемането на решение от лекаря на обща практика. Прилагането му е допълнителна защита срещу случайни лекарски грешки, водещи до загуба на ценно време за поставянето на

окончателната диагноза и провеждане на правилното лечение.

Литература

1. Федик, О.Е., В.П. Гордиенко, 2009. Особенности метастазирования рака легкого. *Сибирский онкологический журнал*, 2009, Приложение № 1: 202-203
2. Al-Tonbary, Y. 2012. Epidemiology of Hodgkin's Lymphoma. <http://www.intechopen.com/books/hodgkin-s-lymphoma/epidemiology-of-hodgkin-s-lymphoma>
3. Antonucci, A., 2011 The imprecise noisy-OR gate. *Information Fusion (FUSION), Proceedings of the 14th International Conference on* 1-7
4. Boffetta, P., 2011, Epidemiology of adult non-Hodgkin lymphoma *Annals of Oncology*, 22, suppl 4: iv27-iv31
5. Buntine, W., 1996. A guide to the literature on learning probabilistic networks from data.
6. *Knowledge and Data Engineering, IEEE Transactions on*. 8, 2: 195-210
7. Burgener, F.A., M. Korman, 1997. *Differential Diagnosis in Chest X-Ray*, Thieme
8. Darwiche, A., 2009. "Modeling and Reasoning with Bayesian Networks", Cambridge University Press
9. Díez, F.J. S. F. Galán, 2003. An efficient factorization for the noisy MAX, *International Journal of Intelligent Systems* 18, 165–177.
10. Fenton, N., M. Neil, 2010. Comparing risks of alternative medical diagnosis using Bayesian arguments. *Journal of Biomedical Informatics*, 43,4: 485-495
11. Fenton, N., M. Neil, 2012. *Risk Assessment and Decision Analysis with Bayesian Networks*, CRC Press
12. Galán, S.F., F.J. Díez, 2000. Modeling dynamic causal interaction with Bayesian networks: Temporal noisy gates *Proc. 2nd Inter. Workshop on Causal Networks*
13. GeNIe & SMILE. <https://dslpitt.org/genie/>
14. Iannuzzi, M. C., B.A. Rybicki, A. S. Teirstein, 2007. Medical Progress: Sarcoidosis. *The New England Journal of Medicine*, 357(21):2153-2165
15. Jacob, B., R. Parsa, R. Frizzell, A. Mearns, P. Smith, 2011. Mediastinal tuberculosis in Bradford, United Kingdom: the role of mediastinoscopy. *Int J Tuberc Lung Dis* 15(2):240–245
16. Jensen, F. V., T. D. Nielsen, 2007. *Bayesian Networks and Decision Graphs*, 2nd ed., Springer

17. Jurcev-Savicevic, A., R. Mulic, B. Ban, K. Kozul, L. Bacun-Ivcek, J. Valic, G. Popijac-Cesar, S. Marinovic-Dunatov, M. Gotovac, A. Simunovic, 2013. Risk factors for pulmonary tuberculosis in Croatia: a matched case-control study. *BMC Public Health*, 13:991
18. Heckerman, D., D. Geiger, D. M. Chickering, 1995. Learning Bayesian networks: The combination of knowledge and statistical data *Machine Learning*, 20, 3: 197-243
19. Heckerman, D., 1998. *A tutorial on learning with Bayesian networks*, Springer
20. Heckerman, D., 2008. A Tutorial on Learning with Bayesian Networks, *Innovations in Bayesian Networks*, SCI 156, 33-82, Springer-Verlag
21. Kjaerulff, U., L. Madsen., 2013. Bayesian Networks and Influence Diagrams: A Guide to Construction and Analysis, *Information Science and Statistics*, 22
22. Kucera G.P., B.A. Rybicki, K.L. Kirkey, S.W. Coon, M.L. Major, M.J. Maliarik, M.C. Iannuzzi, 2003. Occupational risk factors for sarcoidosis in African-American siblings. *Chest*. 123(5):1527-1535.
23. Kukar M, Kononenko I, Groselj C, Kralj K, Fattich JJ, 1998. Analysing and improving the diagnosis of ischaemic heart disease with machine learning. *Artif. Intell. Med. this special issue on Data Mining Techniques and Applications in Medicine*. Elsevier
24. Lauritzen, S., 1995. The EM algorithm for graphical association models with missing data, *Computational statistics and data analysis*, 19,2: 191-201
25. Li, W., P. Poupart, P. van Beek, 2011. Exploiting structure in weighted model counting approaches to probabilistic inference, *Journal of Artificial Intelligence Research*, 40: 729-765
26. Lung cancer statistics, 2012. <http://www.wcrf.org/int/cancer-facts-figures/data-specific-cancers/lung-cancer-statistics>
27. Miller, R.A., 1994. Medical Diagnostic Decision Support Systems—Past, Present, And Future A Threaded Bibliography and Brief Commentary, *Journal of the American Medical Informatics Association* 1,1: 8-27
28. Mizoguchi F, H. Ohwada, M. Daidoji, S. Shirato, 1997. Using inductive logic programming to learn classification rules that identify glaucomatous eyes. In: Lavrac' N, Keravnou E, Zupan B, editors. *Intelligent Data Analysis in Medicine and Pharmacology*. Kluwer:227-242.
29. Newman, L.S., C.S. Rose, E.A. Bresnitz, M.D. Rossman, J. Barnard, M. Frederick at all., 2004. A Case Control Etiologic Study of Sarcoidosis Environmental and Occupational Risk Factors. *Am J Respir Crit Care Med* 170(12):1324-1330.
30. Nikovski, D., 2000 Constructing Bayesian networks for medical diagnosis from incomplete and partially correct statistics, *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, 12: 509-516
31. Oniskoa, A., M.J. Druzdzal, H. Wasyluk, 2001. Learning Bayesian network parameters from small data sets: application of Noisy-OR gates. *International Journal of Approximate Reasoning*, 27, 2: 165-182
32. O'Regan, A., J. S. Berman, 2012. Sarcoidosis. *Annals of Internal Medicine*, 156, 9: ITC5-2 - ITC5-16
33. Pearl, J., 1988. *Probabilistic reasoning in intelligent systems: networks of plausible inference*. Morgan Kaufmann Publishers Inc., San Francisco, CA, USA, 1988
34. Perez-Velez, C.M., B. J. Marais, 2012. Tuberculosis in Children. *The New England Journal of Medicine*, 367(4):348-361
35. Rehm, J., A.V. Samokhvalov, M.G. Neuman, R. Room, C. Parry, K. Lönnroth, J. Patra, V. Poznyak, S. Popova, 2009. The association between alcohol use, alcohol use disorders and tuberculosis (TB). A systematic review. *BMC Public Health*, 9:450
36. Shankle W.R, S. Mani, M.J. Pazzani, P. Smyth, 1997. Dementia screening with machine learning methods In: Lavrac' N, Keravnou E, Zupan B, editors. *Intelligent Data Analysis in Medicine and Pharmacology*. Kluwer:149-166
37. Small, P.M., M. Pai, 2010. Tuberculosis Diagnosis — Time for a Game Change. *The New England Journal of Medicine* 363,11: 1070-1071
38. WHO Global Tuberculosis Report, 2014 http://apps.who.int/iris/bitstream/10665/137094/1/9789241564809_eng.pdf
39. Xue, X., Y. Liu, L. Pan, Y. Wang, K. Wang, M. Zhang, P. Wang, J. Wang, 2013. Diagnosis of multiple primary lung cancer: A systematic review. *Journal of International Medical Research*. 41, 6: 1779-1787
40. Zumla, M., M. Raviglione, R. Hafner, C. Fordham von Reyn, 2013. Tuberculosis. *New England Journal of Medicine*, 368,8: 745-755

Людмила Димитрова
 Университет „Проф. Ас. Златаров”, Бургас
 Катедра КИТ
 Е-mail: lyudim@gmail.com



ВЕРОЯТНОСТЕН ГРАФИЧЕН МОДЕЛ ЗА ОЦЕНКА НА РИСКА ОТ РАЗВИТИЕ НА ДИАБЕТ ТИП 2

Людмила Димитрова, Олга Голубева

PROBABILISTIC GRAPHICAL MODEL FOR RISK ASSESSING OF DEVELOPING DIABETES TYPE 2

Lyudmila Dimitrova, Olga Golubeva

ABSTRACT: A Bayesian network (BN) model was developed to assess the risk of developing Type 2 diabetes. The GeNIe & SMILE modeling environment and reasoning engine for graphical probabilistic models were used to create the model and inference with it. The proposed network incorporates risk factors for developing the disease documented in the literature. Model parameters were determined based on statistical data of the impact of these factors. The article demonstrates the use of the model in predicting the likelihood of developing diabetes 2, depending on lifestyle choices. The model can also be used for self-testing.

Keywords: Bayesian network, risk assessing, type 2 diabetes

Въведение

Захарният диабет е едно от най-разпространените хронични заболявания в световен мащаб (Whiting, Guariguata, Weil & Shaw, 2011, Tamayo, Rosenbauer, Wild, Spijkerman, Baan, Forouhi, Herder & Rathmann, 2014, Guariguata, Whiting, Hambleton, Beagley, Linnenkamp & Shaw, 2014). Като следствие на икономическото развитие и благоустройство, водещи до промяна в стила на живот, количеството на болелите непрекъснато се увеличава. Докато през 2013 броят на диабетиците на възраст от 20 до 79 години е 381.8 милиона души, прогнозите за 2035 година са 591.9 милиона (Guariguata et al, 2014). През 2013 година глобалната разпространеност на диабета е 8.3%, като най-голяма е в страните на Близкия изток и Северна Африка (MENA) – 10.9% (Guariguata et al, 2014). В Европа през от диабет през 2011 е боледувало около 6% от населението (Whiting et al, 2011), а през 2013 процентът вече е 6.8% (Guariguata et al, 2014).

Във връзка с голямата социална значимост на това заболяване, на изследването на рисковите фактори за развитието му и на методите за превенция са посветени голям брой научни изследвания. Целта на настоящата работа е да използва последните статистически дан-

ни за влиянието на множеството рискови фактори върху преддиабетните състояния – метаболитен синдром и нарушения във функционирането на бета-клетките - и в крайна сметка върху отключването на диабета, за разработването на вероятностен модел за оценка на риска от диабет 2 тип.

Предидущи изследвания

Saudi IMPACT Diabetes Forecast Model (Al-Quwaidhi, Pearce, Sobngwi, Critchley и O'Flaherty, 2014) е модел на Марков (Sonnenberg & Beck, 1993, Fosler-Lussier, 1998), създаден за оценка на заболяемостта от диабет тип 2 (T2DM) в Кралство Саудитска Арабия (KSA) и за прогнозиране на развитието му през периода 1992-2022. Предсказанията на модела се базират на данни за затлъстяването и тютюнопушенето сред населението в тази страна на възраст над 25 години. Saudi IMPACT Diabetes Forecast Model е валидиран чрез данни от национално проучване, проведено през 2005 година. Прогнозите на модела са разпространението на T2DM сред населението на KSA на възраст 25 години да нарасне значително - от 8,5% през 1992 г. до 31.4% 2013 г. и 44,1% до 2022 г., като се предполага, че тютюнопушенето и затлъстяването ще продължат да се увеличават. Броят на хората

с T2DM в Саудитска Арабия ще нарасне от около 555 000 през 1992 г. на приблизително 7,4 милиона през 2022 г при продължаващо повишаване на нивото на затлъстяване, или на 6,6 милиона, ако се приеме постоянно ниво на затлъстяване.

Авторите (Al-Quwaidhi et al, 2014) сравняват получените данни с резултатите от подобни изследвания по други методики – на международната диабетна федерация (IDF) - Diabetes Atlas, и на проекта Global Burden of Disease (GBD). Резултатите за 2005 година по предложения нов модел на Марков са близки до получаваните от метода на GBD. Разпространение при мъжете и жените през 2000 г. се оценява от модела GBD съответно на 17,5% и 17,7%, в сравнение с 17,7% и 16,4% в това изследване. Прогнозите на IDF за разпространението на диабета са значително по-ниски - 16,7% през 2011 г. и 20,8% през 2030 г., в сравнение с 29,2% през 2011 г. и 44,1% през 2022 в това проучване. Авторите заключават, че по-високите прогнозни резултати на техния модел и на модела на GBD в сравнение с модела на IDF се дължат на факта, че първите два модела отчитат директно тенденциите към затлъстяване и/или нарастването на индекса на телесната маса (BMI) за определяне на бъдещото разпространение на T2DM.

Guo, Bai & Hu, 2012 използват наивен байесов класификатор и байесова мрежа за предсказване на развитието на диабет тип 2. Моделът е създаден с помощта на базата от данни Pima Indian dataset с източник хранилището UCI Machine Learning. Тази база съдържа информация за 768 жени над 21 години със и без развитие на диабет. Всеки включва следните характеристики на пациентката: PREGNANT (брой месеци на бременността), GTT (концентрация на глюкоза в кръвната плазма в тест за глюкозен толеранс), BP (диастолично кръвно налягане), SKIN (дебелина на кожната гънка в областта на трицепса), INSULIN (серумен инсулин), BMI (индекс на масата на тялото), DPF (Diabetes pedigree function – функция, отчитаща родословието) и AGE (възраст на пациента). Класификацията на данните с целева променлива Diabetes diagnose results ("*tested positive*", "*tested negative*") с помощта на наивен байесов класификатор е изпълнена в средата WEKA (Hall, Frank, Holmes, Pfahringer, Reutemann & Witten, 2009). Точността на прогнозиране с байесовия класификатор е 71.5%. Guo et al. предлагат и байесов мрежов модел за оценка

на риска от диабет 2, който дава 72,3% точност на прогнозиране.

Базата данни от предишната работа - Pima Indian dataset (PIMA), се използва в работите на редица изследователи. Mohammadi, Hosseini & Tabatabaee, 2014, сравняват възможностите на байесовите мрежи и метода дърво на решенията (в реализацията му от софтуерния пакет MATLAB) за предсказване на заболяемостта от диабет. Авторите заключават, че байесовите мрежи превъзхождат дървото на решенията по отношение на точността. Kumari, Vohra & Arora, 2014, използват възможностите за класификация на софтуерния пакет за data mining WEKA за класифицирането на 206 записа от базата PIMA в три класа: клас NO - пациенти без диабет, PRE - пациенти в преддиабетно състояние, YES - пациенти с диабет. Получените резултати са NO-65 (31.55%), PRE -51 (24.75%), YES-90 (43.68%). Kumari et al. отбелязват, че класификацията с байесова мрежа дава най-добри резултати – точност 99.51% спрямо действителните диагнози от базата данни. Koklu & Unal, 2013, сравняват три метода за класификация, реализирани във WEKA: невронна мрежа (MLP- Multi Layer Perceptron), J48 (дърво на решенията) и Naïve Bayes (наивен байесов класификатор). Получените точности на прогнозиране са: Naïve Bayes - 76.302 %, MLP -75.130%, J48 -73.828 %. Yasodha & Kannan, 2011, класифицират базата данни PIMA с няколко алгоритъма за машинно обучение: Bayes Network, REP tree, Random tree, J48 и apriori. На проблемите на класификацията на данните и диагностика на диабета са посветени работите на Arora & Suman, 2012, Aljarullah, 2011, Patil, Joshi & Toshniwal, 2010, Jianchao, Rodriguez & Beheshti, 2008, Ming-Yan & Zhi-Jian, 1997.

Целта на настоящата работа е създаване на байесов мрежов модел за приблизителна оценка на риска от диабет, в който да се отчетат всички рискови фактори и степента на тяхното влияние за развитието на диабет 2 тип.

Байесови мрежи

Байесовата мрежа (BN) (Pearl 1988, Jensen & Nielsen, 2007, Heckerman, 2008, Darwiche, 2009, Fenton, & Neil, 2012, Kjærulff & Madsen., 2013) представлява ориентиран ацикличен граф, чиито възли са случайни променливи $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$, а дъгите представят директните вероятностни зависимости между тях.

BN (Darwiche, 2009) съдържа две части: качествена – топологията на мрежата, и количествена – таблици на условните вероятности (conditional probability tables - CPT). CPT съдържат условните вероятности $P(X_i | Pa(X_i))$ на всяко едно състояние на даден възел X_i при всички възможни комбинации на състоянията на родителските му възли $Pa(X_i)$. Променливите без родители се наричат коренни възли и за тях се задават априорните безусловни разпределения на вероятностите.

Байесовата мрежа кодира съвместното разпределение на вероятностите P в множеството от променливи $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$. Условните независимости, кодирани в структурата на мрежата, позволяват $P(X_1, X_2, \dots, X_n)$ да се представи като произведение на условните вероятности $P(X_i | Pa(X_i))$:

$$P(X_1, X_2, \dots, X_n) = \prod_{i=1}^n P(X_i | Pa(X_i)) \quad (1)$$

Маргиналното разпределение на вероятностите за даден възел на мрежата X_i е

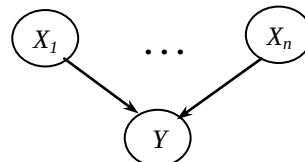
$$P(X_i) = \sum_{X_{j \neq i}} P(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (2)$$

Основният логически извод с Байесовите мрежи е актуализацията на маргиналните вероятности – т.е. изчисляване на апостериорното разпределение на вероятностите при получаване на наблюдения за някои от възлите в мрежата. Съществуват редица алгоритми за точен и приблизителен логически извод (Pearl 1988, Heckerman, D., 2008 Darwiche, 2009, Kjærulff & Madsen., 2013).

Байесовите мрежи намират широко приложение в медицинската диагностика (Miller, 1994, Fenton & Neil, 2010). Основният проблем при прилагането им за тази цел е сложността на конструиране на таблиците на условните вероятности за възлите с три и повече родители – размерът на CPT нараства експоненциално с нарастване на броя на родителите. Ако параметрите се определят чрез обучение на мрежата (Heckerman, Geiger, Chickering, 1995, Lauritzen, 1995, Buntine., 1996, Heckerman, 1998) с помощта на бази данни, е твърде вероятно да не съществуват данни за определени комбинации от редки болести поради липсата на пациенти с такъв набор от болести. Ако параметрите се оценяват от експерт, ситуацията е аналогична – възможно експертът никога да не се е срещал с подобна конфигурация от болести.

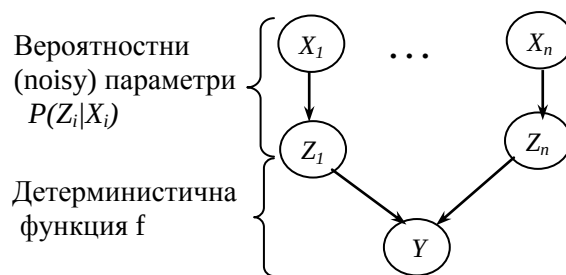
Един от начините за преодоляване на сложността на определяне на големи CPT е

използването на т.н. канонични модели (Galán & Díez, 2000, Oniško, Druzdzel & Wasyluk, 2001, Antonucci, 2011, Díez & Galán, 2003), които позволяват изграждането на разпределението на вероятностите на базата на ограничен набор от параметри. На практика всеки каноничен модел представя вероятностната връзка $P(Y|X)$ на семейство променливи $\{Y, X_1, \dots, X_n\}$, където Y е дъщерният възел, а $X_1, \dots, X_n$ – родителските (фиг.1).



Фиг.1. Семейство възли, използвано в каноничните модели

Голяма група модели представляват т.н. модели на независимото причинно-следствено влияние (independent causal influence - ICI). Към тази група принадлежат noisy-ICI моделите, които се изграждат чрез въвеждане на спомагателни променливи – $Z_1, \dots, Z_n$ по показаната на фиг. 2 схема:



Фиг.2. Структура на “noisy” ICI модела

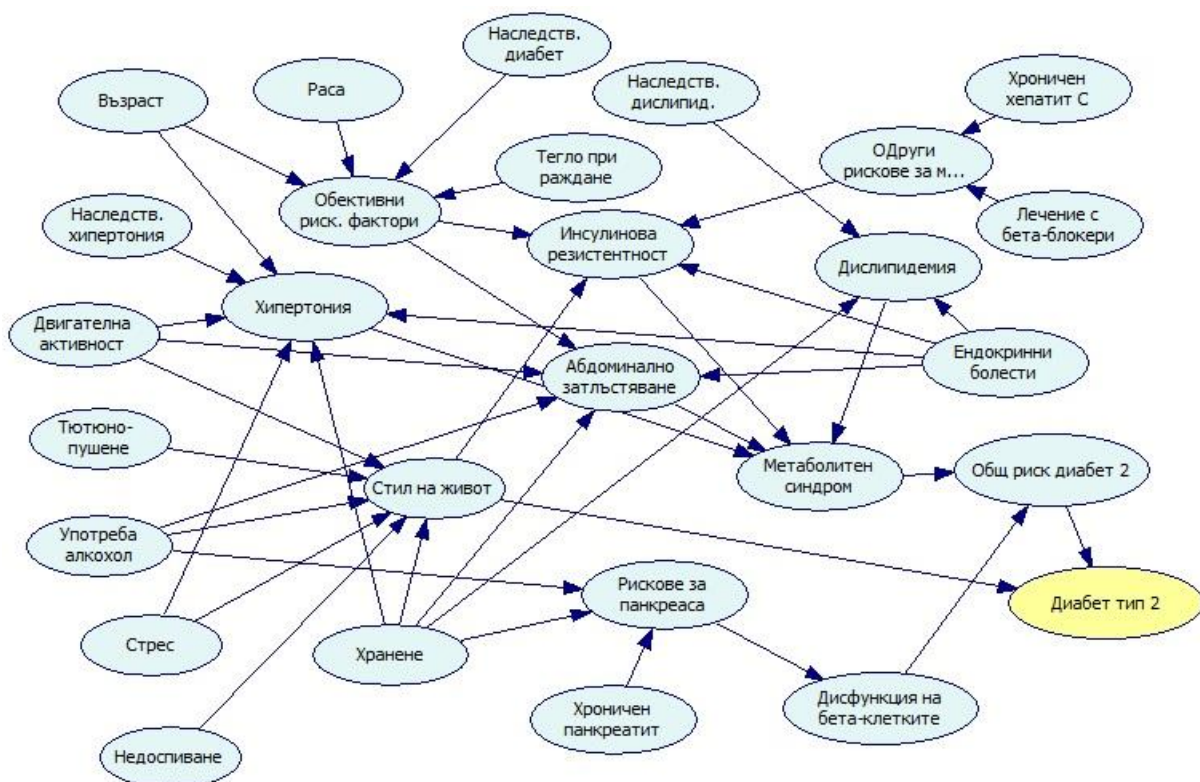
Допускането за независимо влияние на родителските възли върху дъщерния води до общото за всички noisy-ICI модели представяне на $P(Y|X)$:

$$P(Y | X_1, \dots, X_n) = \sum_{Z | f(Z)=Y} \prod_i P(Z_i | X_i) \quad (3)$$

Най-простия каноничен модел noisy-OR моделира вероятностното взаимодействие между n бинарни причини (родителски възли) и бинарния дъщерен възел. Моделът изисква само n - параметъра вместо 2^n за задаване на пълната CPT. Реализираният в софтуерния пакет GeNie & Smile модел noisy-MAX представлява разширение на noisy-OR за не-бинарни възли, т.е. възли с повече от две състояния. Моделът noisy-ADD може да се интерпретира подобно на детерминистичната функция AND (истина, когато всички родителски възли са истинни).

На практика в каноничните модели се въвежда и т.н. остатъчен (leak) възел, който от-

чита влиянието върху дъщерния възел Y на не-включените в мрежовия модел фактори.



Фиг.3. Байесов мрежов модел за определяне на риска от диабет тип 2

Вероятностен мрежов модел

Предложената байесова мрежа за оценка на риска от развитие на диабет тип 2 е показана на фиг. 3. Проектирането и логическият извод с мрежовия модел са изпълнени със софтуерния продукт на Питсбъргския университет GeNie & Smile (Druzdzet, 1999). Описание на възлите на мрежата и възможните им състояния, както и на източниците на статистически данни за влиянието на съответния възел - фактор за развитие на диабет 2, е дадено в таблица 1.

Първата група рискови фактори са обективните, т.е. тези, върху които човек не може да въздейства. Това са възрастта (най-застрашени са хората над 40-45 години), расата (за европеоидната раса рискът от заболяване е най-малък), теглото при раждане (по-уязвими са родените с тегло под 2,3 кг и над 4,5 кг), и разбира се – наследствената обремененост (един или даже двама родители, боледуващи от диабет). Наследствеността играе роля за още две от нарушенията на метаболизма – хипертонията и дислипидемията (аномално съдържание на липиди в кръвта), за които също са въведени възли „наследственост”.

Втората група рискови фактори са тези, които в съвкупността си определят стила на живот на дадения човек. Това са ниската физическа активност, неправилното хранене, наличието на стрес (остър или хронически), употребата на алкохол и тютюнопушенето. Всички тези фактори способстват за развитието на *артериална хипертония, инсулинова резистентност (ИР) и затлъстяване*. Според последни изследвания, немаловажен фактор в стила на живот, влияещ върху развитието на ИР, респ. диабет, е недоспиването. *Дислипидемията* зависи главно от неправилното хранене (освен от наследствената предразположеност). Употребата на алкохол и неправилното хранене водят и до заболявания на задстомашната жлеза (панкреаса).

Артериална хипертония, инсулинова резистентност (ИР), абдоминалното (в областта на кръста) затлъстяване и дислипидемията са четирите компонента на *метаболическия синдром*, които в различна степен влияят на развитието на диабета.

Заболяванията на панкреаса (остър и хроничен панкреатит, а също така травмите на този орган, съставляват третата група рискови

фактори за диабет 2 тип (и в значително по-голяма степен за диабет първи тип). При всички патологии на панкреаса страдат бета клетките, в резултат на което се намалява производството на инсулин.

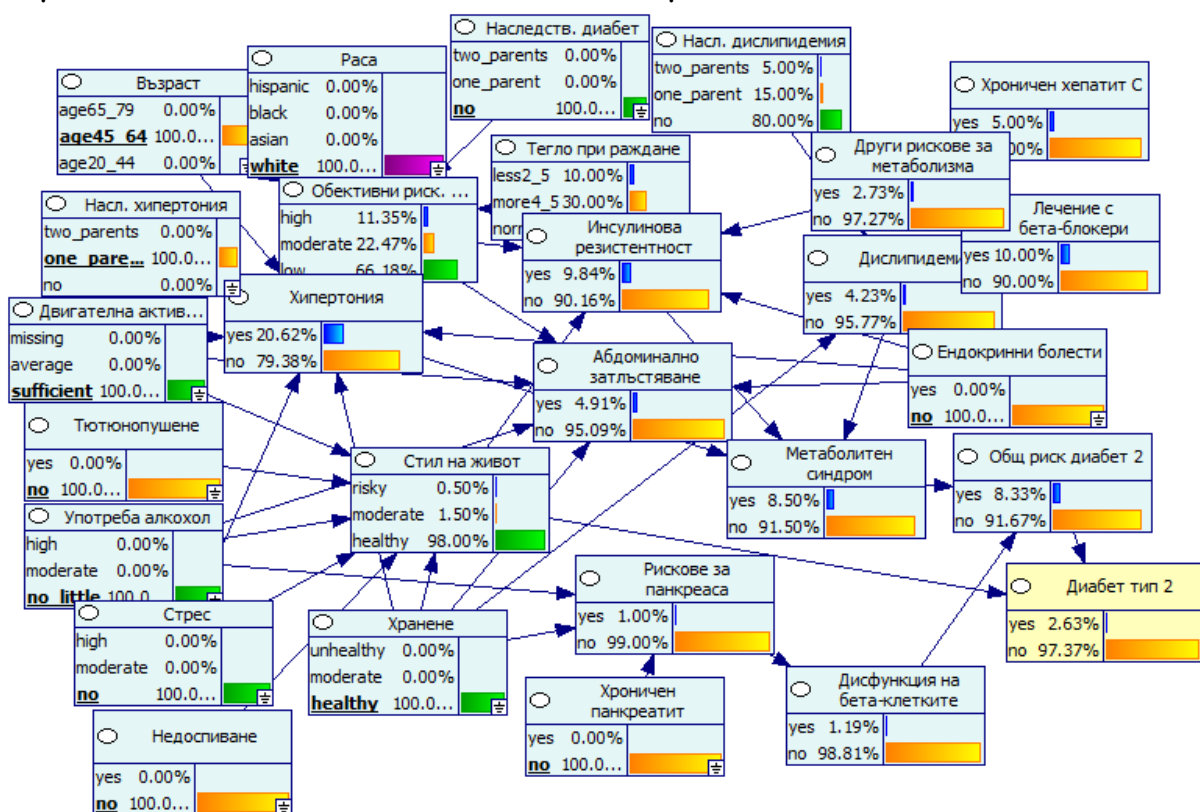
Четвъртата група рискови фактори включва заболявания, които по различни механизми предизвикват в организма инсулинова резистентност – хроничен хепатит С, а също ендокринни заболявания на хипофизата и надбъбречната жлези. Към тази група сме отнесли и приемането на някои медикаменти със странично действие - поява на резистентност към инсулина (това са преди всичко бета-блокери и диуретици).

Възелът *Общ риск диабет 2* обединява двата възможни механизма за отключването на диабета: (1) като следствие на метаболитния синдром, (2) като резултат от нарушената функция на бета-клетките. Този възел и възелът *Стил на живот* са родителски за крайния възел в мрежата- вероятността от развитие на *Диабет 2 тип*.

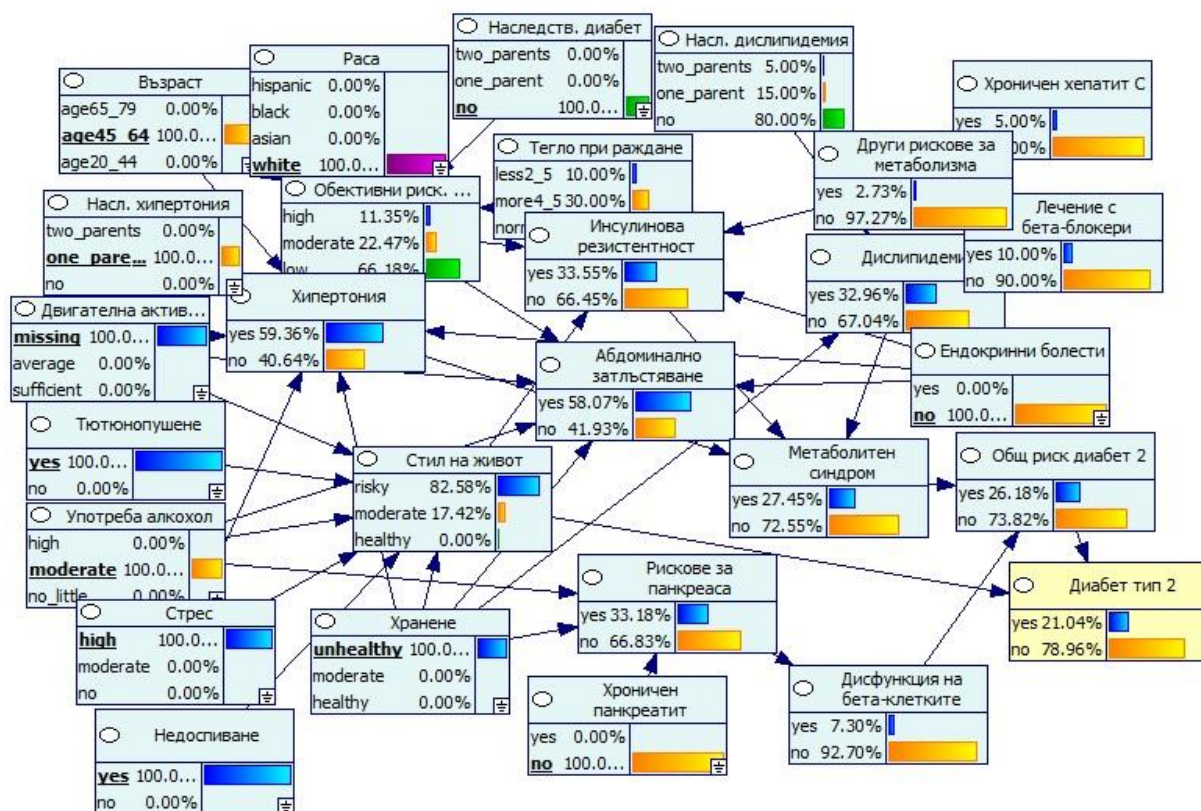
Начинът на параметризиране на възлите е показан в таблица 1. При параметризиране на възлите с помощта на каноничните модели noisy-MAX и noisy-ADD са използвани статистическите данни за степента на влияние на съответния родителски възел (причина) върху дъщерния възел (следствие).

Таблица 1. Име, тип и състояния на възлите на модела

Възел	Тип	Състояния	Данни за влиянието върху дъщерните възли и диабет 2 тип
Възраст	Chance-general	65_79, 45_64, 20_44	Geiss et al 2014
Раса	Chance-general	hispanic,black, asian, white	Fletcher et al 2002
Наследственност за диабет	Chance-general	two_parents, one_parent, no	Fletcher et al, 2002
Наследственност за хипертония	Chance-general	two_parents, one_parent, no	Watt, 1986
Обективни рискови фактори	Chance-NoisyMax	high, moderate, low	Mykkänen et al 1990
Наследственност за дислипидемия	Chance-general	two_parents, one_parent, no	Yamada et al 2007
Лечение с бетаблокери	Chance-general	yes, no	Padwal et al 2004, Bangalore et al 2007, Venkata et al 2008
Хроничен хепатит С	Chance-general	yes, no	Sheikh et al 2008, Moucari 2008
Други рискове за мета-болизма	Chance-NoisyMax	yes, no	Sheikh et al 2008, Moucari 2008, Yamada et al 2007, Venkata et al 2008
Двигателна активност	Chance-general	missing, average, sufficient	Lindström et al 2008, Quinn, 2003
Употреба на алкохол	Chance-general	high, moderate, no_little	Holbrook et al 1990
Тютюнопушене	Chance-general	yes, no	Manson et al 2000, Willi et al 2007, Luo et al 2013, InterAct Consortium 2014
Недоспиване	Chance-general	yes, no	Spiegel et al 2005, Copinschi et al 2014
Стрес	Chance-general	high, moderate, no_little	Virtanen et al 2014
Хранене	Chance-general	unhealthy, moderate, healthy	Pereira et al 2005
Стил на живот	Chance-NoisyMax	risky, moderate, healthy	Janiszewski et al 2008, Weber et al 2010
Хроничен панкреатит	Chance-general	yes, no	Malka et al 2000
Ендокринни болести	Chance-general	yes, no	Rosmond et al, 2000
Хипертония	Chance-NoisyMax	yes, no	Hanson et al 2002
Абдоминално затлъстяване	Chance-NoisyMax	yes, no	Ohlson et al 1985, Narayan et al 2007, Mokdad et al 2003
Инсулинова резистентност	Chance-NoisyMax	yes, no	Hanson et al 2002
Дислипидемия	Chance-NoisyMax	yes, no	Hanson et al 2002
Метаболитен синдром	Chance-NoisyAdder	yes, no	Anderson et al, 2001, Hanson et al 2002
Рискове за панкреаса	Chance-NoisyMax	yes, no	Malka et al 2000
Дисфункция на бета-клетките	Chance - General	yes,no	Florez, 2008.
Общ риск диабет 2	Chance-NoisyMax	yes,no	Kahn, 2003
Диабет тип 2	Chance - NoisyAdder	yes,no	



Фиг 4. Апостериорно маргинално разпределение на вероятностите при здравословен стил на живот



Фиг 5. Апостериорно маргинално разпределение на вероятностите при нездравословен стил на живот

На фиг. 4 и 5 е показано апостериорното разпределение на вероятностите за лице на възраст 45-64 години без наследствена обремененост за диабет при здравословен и нездравословен стил на живот. Логическият извод с модела показва, че при природосъобразен стил на живот рискът от развитие на диабет тип 2 е около 8 пъти по-малък.

Заклучение

Разработен е байесов мрежов модел за приблизителна количествена оценка на риска от заболяване от диабет тип 2. Показано е използването му за два варианта на наблюдения за входните възли на мрежата. Подобрване на точността на прогнозираните значения може да се постигне чрез обучение на параметрите и структурата на модела.

Литература

1. Aljarullah, A. A. 2011. Decision tree discovery for the diagnosis of type-II diabetes", *International Conference on Innovations in Information Technology*: 303-307
2. Al-Quwaidhi, A.J., M.S. Pearce, E.Sobngwi, J. A. Critchley, M.O'Flaherty. 2014. Comparison of type 2 diabetes prevalence estimates in Saudi Arabia from a validated Markov model against the International Diabetes Federation and other modelling studies. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 103(3): 496-503
3. Anderson, P.J., J.A.Critchley, J.C.Chan, C.S. Cockram, Z.S.Lee, G.N.Thomas, B. Tomlinson. 2001. Factor analysis of the metabolic syndrome: obesity vs insulin resistance as the central abnormality.. *International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders : Journal of the International Association for the Study of Obesity*, 25(12):1782-1788
4. Antonucci, A. 2011 The imprecise noisy-OR gate. *Information Fusion (FUSION), Proceedings of the 14th International Conference on* 1-7
5. Arora, A. Suman. 2012. Comparative analysis of classification algorithms on different dataset using WEKA. *International Journal of Computer Application*, 54(13):21-25
6. Bangalore, S., S.Parkar, E. Grossman, F.H. Messerli. 2007. A meta-analysis of 94,492 patients with hypertension treated with beta blockers to determine the risk of new-onset diabetes mellitus. *The American Journal of Cardiology*, 100(8): 1254-1262
7. Buntine, W., 1996. A guide to the literature on learning probabilistic networks from data. *Knowledge and Data Engineering, IEEE Transactions on*. 8, 2: 195-210
8. Copinschi, G, R.Leproult, K. Spiegel .2014. The important role of sleep in metabolism. *Front Horm Res.* , 42:59-72
9. Darwiche, A., 2009. "Modeling and Reasoning with Bayesian Networks", Cambridge University Press
10. Díez, F.J. S. F. Galán, 2003. An efficient factorization for the noisy MAX, *International Journal of Intelligent Systems* 18, 165-177.
11. Druzdel, M.J., 1999. SMILE: Structural Modeling, Inference, and Learning Engine and GeNIe: A development environment for graphical decision-theoretic models (Intelligent Systems Demonstration). *In Proceedings of the Sixteenth National Conference on Artificial Intelligence (AAAI-99)*:902-903, AAAI Press/The MIT Press, Menlo Park, CA.
<https://dslpitt.org/genie/>
12. Fenton, N., M. Neil. 2010. Comparing risks of alternative medical diagnosis using Bayesian arguments. *Journal of Biomedical Informatics*, 43,4: 485-495
13. Fenton,N., M. Neil, 2012. *Risk Assessment and Decision Analysis with Bayesian Networks*, CRC Press
14. Fletcher,B., M.Gulanick, C. Lamendola. 2002. Risk Factors for Type 2 Diabetes Mellitus. *J Cardiovasc Nurs* 2002;16(2):17-23
15. Florez, J. C. 2008. Newly identified loci highlight beta cell dysfunction as a key cause of type 2 diabetes: Where are the insulin resistance genes? *Diabetologia* , 51(7) :1100-1110
16. Fosler-Lussier, E. , 1998. Markov Models and Hidden Markov Models: A Brief Tutorial,
<http://di.ubi.pt/~jpaulo/competence/tutorials/hmm-tutorial-1.pdf>
17. Galán, S.F., F.J. Díez. 2000 Modeling dynamic causal interaction with Bayesian networks: Temporal noisy gates *Proc. 2nd Inter. Workshop on Causal Networks*
18. Geiss, L.S, J.Wang , Y.J Cheng , T.J.Thompson , Li Y. Barker , A.L.Albright , E.W.Gregg 2014. Prevalence and incidence trends for diagnosed diabetes among adults aged 20 to 79 years, United States, 1980-2012. *JAMA*, 312(12):1218-1226

19. Guariguata, L., D.R. Whiting, I. Hambleton, J. Beagley, U. Linnenkamp, J.E. Shaw. 2014. Global estimates of diabetes prevalence for 2013 and projections for 2035. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 103(2): 137-149
20. Guo, Y.; G. Bai; Y. Hu. 2012. Using Bayes Network for Prediction of Type-2 diabetes *Internet Technology And Secured Transactions*, 2012 International Conference for: 471 - 472
21. InterAct Consortium, A.M. Spijkerman, DL van der A, P.M. Nilsson, E. Ardanaz, D. Gavrilu. 2014. Smoking and Long-Term Risk of Type 2 Diabetes: The EPIC-InterAct Study in European Populations. *Diabetes Care*, 37 (12): 3164-3171
22. Janiszewski, P.M., T. J. Saunders, R. Ross. 2008. Themed Review: Lifestyle Treatment of the Metabolic Syndrome. *American Journal of Lifestyle Medicine*, 2(2): 99-108
23. Jensen, F. V., T. D. Nielsen. 2007. *Bayesian Networks and Decision Graphs*, 2nd ed., Springer
24. Jianchao, H., J.C. Rodriguez, M. Beheshti. 2008. Diabetes Data Analysis and Prediction Model Discovery Using RapidMiner. *Future Generation Communication and Networking*, 2008. *FGCN '08. Second International Conference on*, Vol. 3: 96-99
25. Hall, M., E. Frank, G. Holmes, B. Pfahringer, P. Reutemann, I. H. Witten, 2009. The WEKA Data Mining Software: An Update; *SIGKDD Explorations*, 11(1)
26. <http://www.cs.waikato.ac.nz/ml/weka/>
27. Hanson, R.L., G. Imperatore, P.H. Bennett, W.C. Knowle. 2002. Components of the "metabolic syndrome" and incidence of type 2 diabetes. *Diabetes*, 51(10):3120-3127.
28. Heckerman, D., D. Geiger, D. M. Chickering. 1995. Learning Bayesian networks: The combination of knowledge and statistical data *Machine Learning*, 20, 3: 197-243
29. Heckerman, D. 1998. *A tutorial on learning with Bayesian networks*, Springer
30. Heckerman, D., 2008. A Tutorial on Learning with Bayesian Networks, *Innovations in Bayesian Networks*, SCI 156, 33-82, Springer-Verlag
31. Holbrook, T.L., E. Barrett-Connor, D.L. Wingard. 1990. A prospective population-based study of alcohol use and non-insulin-dependent diabetes mellitus. *Am J Epidemiol.*, 32(5):902-909
32. Kahn, S.E. 2003. The relative contributions of insulin resistance and beta-cell dysfunction to the pathophysiology of Type 2 diabetes. *Diabetologia*. 46(1):3-19
33. Kjærulff, U., L. Madsen., 2013. Bayesian Networks and Influence Diagrams: A Guide to Construction and Analysis, *Information Science and Statistics*, 22
34. Kumari, M., R. Vohra, A. Arora. 2014. Prediction of Diabetes Using Bayesian Network. *International Journal of Computer Science and Information Technologies*, 5 (4):5174-5178
36. Lauritzen, S. 1995. The EM algorithm for graphical association models with missing data, *Computational statistics and data analysis*, 19,2: 191-201
37. Lindström, J., U. Matti, 2008. Lifestyle intervention, diabetes. *The Lancet* 371 (9626): 1731-1733.
38. Luo J., J. Rossouw, E. Tong, G. A. Giovino, C. C. Lee, C. Chen, J.K. Ockene, L. Qi & K. L. Margolis, 2013. Smoking and Diabetes: Does the Increased Risk Ever Go Away? *Am J Epidemiol*. 178(6):937-945
39. Malka, D., P. Hammel, A. Sauvanet, P. Rufat, D. O'Toole, P. Bardet, J. Belghiti, P. Bernades, P. Ruzsniowski, P. Lévy. 2000. Risk factors for diabetes mellitus in chronic pancreatitis. *Gastroenterology*. 119(5):1324-1332
40. Manson, J.E., U.A. Ajani, S. Liu, D. M. Nathan, C.H. Hennekens. 2000. A prospective study of cigarette smoking and the incidence of diabetes mellitus among us male physicians. *The American Journal of Medicine*. 109(7): 538-542
41. Miller, R.A. 1994. Medical Diagnostic Decision Support Systems—Past, Present, And Future A Threaded Bibliography and Brief Commentary, *Journal of the American Medical Informatics Association* 1,1: 8-27
42. Ming-Yan, J. C. Zhi-Jian; 1997. "Diabetes expert system," *Intelligent Processing Systems*, 1997. *ICIPS '97. 1997 IEEE International Conference on*, Vol.2:1076-1077
43. Mokdad, A.H., E. S. Ford, B. A. Bowman, W.H. Dietz, F. Vinicor, V. S. Bales, J. S. Marks. 2003. Prevalence of Obesity, Diabetes, and Obesity-Related Health Risk Factors. *JAMA*, 289(1):76-79
44. Moucari, R., T. Asselah, D. Cazals-Hatem, H. Voitot, N. Boyer, M.P. Ripault et al. 2008. Insulin Resistance in Chronic Hepatitis C: Association With Genotypes 1 and 4, Serum HCV RNA Level, and Liver Fibrosis. *Gastroenterology*, 134 (2): 416-423

45. Mohammadi, M., Hosseini, M., Tabatabaee, H. 2014. Using Bayesian Network for the Prediction and Diagnosis of Diabetes, 2 (5): 892-902
46. Mykkänen, L., M. Laakso, M. Uusitupa, K. Pyörälä. 1990. Prevalence of Diabetes and Impaired Glucose Tolerance in Elderly Subjects and Their Association With Obesity and Family History of Diabetes. *Diabetes Care*, 13(11), 1099-1105
47. Narayan, K.M.V., J.P. Boyle, T. J. Thompson, E. W. Gregg, D. F. Williamson. 2007. Effect of BMI on Lifetime Risk for Diabetes in the U.S. *Diabetes Care*, 30(6):1562-1566
48. Ohlson, L.O., B. Larsson, K.Svårdsudd, L. Welin, H.Eriksson, L.Wilhelmsen, P.Björntorp, G.Tibblin. 1985. The influence of body fat distribution on the incidence of diabetes mellitus. 13.5 years of follow-up of the participants in the study of men born in 1913. *Diabetes*, 34(10):1055-1058
49. Oniśkoa, A., M.J.Druzdzel, H.Wasylukc. 2001. Learning Bayesian network parameters from small data sets: application of Noisy-OR gates. *International Journal of Approximate Reasoning*, 27, 2: 165–182
50. Quinn, L. 2003. Behavior and Biology. The Prevention of Type 2 Diabetes. *The Journal of Cardiovascular Nursing* 18(1): 62–68
51. Padwal, R., A. Laupacis. 2004. Antihypertensive Therapy and Incidence of Type 2 Diabetes: Asystematic review. *Diabetes Care*, 27(1):247-255
52. Patil, B.M., R.C. Joshi, D. Toshniwal. 2010. Association Rule for Classification of Type-2 Diabetic Patients. *Machine Learning and Computing (ICMLC), 2010 Second International Conference on:* 330-334
53. Pearl, J. 1988. *Probabilistic reasoning in intelligent systems: networks of plausible inference*. Morgan Kaufmann Publishers Inc., San Francisco, CA, USA, 1988
54. Pereira M.A., A.I. Kartashov, C.B. Ebbeling, L. Van Horn, M.L. Slattery, D.R. Jacobs Jr, D.S. Ludwig. 2005. Fast-food habits, weight gain, and insulin resistance (the CARDIA study): 15-year prospective analysis. *Lancet*. 365(9453):36-42
55. Rosmond, R. P. Björntorp. 2000. The hypothalamic–pituitary–adrenal axis activity as a predictor of cardiovascular disease, type 2 diabetes and stroke. *Journal of Internal Medicine*, 247(2):188–197
56. Sheikh M.Y., J.Choi, I.Qadri, J.E. Friedman, A.J. Sanyal. 2008. Hepatitis C virus infection: molecular pathways to metabolic syndrome. *Hepatology*, 47(6):2127-2133
57. Sonnenberg F.A., J.R. Beck .1993. Markov models in medical decision making: a practical guide. *Med Decis Making*, 13(4):322-38
58. Spiegel, K., K. Knutson, R. Leproult, E.Tasali, E. Van Cauter. 2005. Sleep loss: a novel risk factor for insulin resistance and Type 2 diabetes. *J Appl Physiol* , 99(5):2008-2019
59. Tamayo, T., J. Rosenbauer, S.H. Wild, A.M.W. Spijkerman, C. Baan, N.G. Forouhi, C. Herder, W. Rathmann. 2014. Diabetes in Europe: An update. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 103(2), 2014: 206-217
60. Venkata, C., S. Ram. 2008. Risk of New-Onset Diabetes Mellitus in Patients With Hypertension Treated With Beta Blockers. *The American Journal of Cardiology*, 102(2): 242-244
61. Virtanen,M, J.E.Ferrie, A.G.Tabak, T.N. Akbaraly, J. Vahtera, A. Singh-Manoux, M.Kivimäki. 2014. Psychological distress and incidence of type 2 diabetes in high-risk and low-risk populations: the Whitehall II Cohort Study. *Diabetes Care*. 37(8):2091-2097
62. Watt, G. 1986. Design and Interpretation of Studies Comparing Individuals With and Without a Family History of High Blood Pressure , *Journal of Hypertension*, 4(1):1-7
63. Weber, M.B., J. G. Twombly, K.M. Venkat Narayan, L. S. Phillips. 2010. Lifestyle Interventions and the Preventionand Treatment of Type 2 Diabetes. *American Journal of LifestyleMedicine*, 4(6):468-480
64. Willi,C. P. Bodenmann, W.A. Ghali, P. D. Faris; J. Cornuz. 2007. Active Smoking and the Risk of Type 2 DiabetesA Systematic Review and Meta-analysis *JAMA*. 298(22):2654-2664.
65. Whiting, D.R., L. Guariguata, C. Weil, J. Shaw. 2011. IDF Diabetes Atlas: Global estimates of the prevalence of diabetes for 2011 and 2030. *Diabetes Research and Clinical Practice*, 2011, 94 (3): 311–321
66. Yamada, Y. H. Matsuo, S. Waritab, S.Watanabe, K. Kato, M. Oguri et al. 2007. Prediction of genetic risk for dyslipidemia. *Genomics*, 90(5):551–558
67. Yasodha, P., M. Kannan. 2011. Analysis of a Population of Diabetic Patient Databases in Weka Tool. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2(5): 681:682

Людмила Димитрова
 Университет „Проф.Ас. Златаров”, Бургас
 Катедра КИТ
 E-mail: lyudim@gmail.com.



ПРОГНОЗИРАНЕ НА МУТАГЕНЕН ЕФЕКТ НА ЛЕКАРСТВЕНИ ПРЕПАРАТИ ЧРЕЗ КОМПЮТЪРНИ МЕТОДИ

Милен Тодоров

IN SILICO PREDICTION OF THE MUTAGENIC POTENTIAL OF PHARMACEUTICALS

Milen Todorov

ABSTRACT: The use of *in silico* technologies for predicting preclinical toxicological endpoints and metabolism of pharmaceutical substances has become of high interest to the scientific community and the public. The increased accessibility of these technologies for scientists and recent regulations permitting their use for chemical risk assessment supports this notion. The scientific community is interested in the appropriate use of such technologies as a tool to enhance product development and safety of pharmaceuticals and other xenobiotics, while ensuring the reliability and accuracy of *in silico* approaches for the toxicological and pharmacological sciences. In the present study the implemented profilers for mutagenicity prediction in non-commercial tool was evaluated by using a set of marketed drugs with known mutagenic effect. The obtained results suggest that the system is equipped with scientific reliable models for prediction of the mutagenic potential of diverse chemicals as well as robust machinery for adequate metabolism simulation. On the other hand some practical limitations and suggestion for improvements are discussed.

Keywords: pharmaceuticals, mutagenicity, QSAR, metabolism, *in vitro*, computational tools

Introduction

In the pharmaceutical industry, genetic toxicity testing is used as an early assessment of potential drug candidates. A compound's potential to induce genotoxic damage is usually evaluated using a 3 or 4-test battery with individual tests detecting specific endpoints indicative of DNA damage. A typical standard test battery consists of a gene mutation assay conducted in bacteria, an *in vitro* mammalian chromosome damage test, and an *in vivo* test for structural and/or numerical chromosome damage [1].

Bacterial mutagenicity tests are widely used in the pharmaceutical industry during drug discovery as part of a compound selection strategy. The *Salmonella*-reverse-mutation assay or Ames test is considered as gold standard for mutagenicity testing and has been also shown to be the most predictive *in vitro* assay for rodent carcinogenicity [2]. The usability of Ames test for early mutagenicity detection and for potential carcinogenicity prediction is mainly due to its simple format, short assay times, relatively small compound requirement and ability to evaluate parent and phase I metabolites simultaneously in a single test system.

In silico technologies have been reported by the pharmaceutical industry to be used as a reliable tool for early assessment of the toxic potential of candidate molecules in lead selection and drug discovery [3]. Likewise, regulators have suggested using high throughput methods such as quantitative-structure-activity relationships (QSARs) as preliminary screens to assess the degree of further testing that is required [4]. Using this approach with active pharmaceutical ingredients that convey no benefit to the end user, concern for toxicity could be identified early on and thus would serve as a prioritization tool for risk management. Those molecules needing experimental testing would then be identified, and once tested, results would ultimately allay or confirm the concern predicted by the *in silico* technologies.

Several commercial programs equipped with modules for mutagenicity predictions are available including OASIS TIMES [5], DEREK for Windows (DfW) [6], CASETOX [7], TOPKAT [8] and Leadscape model applier [9]. These are generally regarded as "expert systems" since they were developed using a non-congeneric set of chemicals encompassing a number of different biological mechanisms. The performance of each

system has been exhaustively investigated and validated [10].

Beside mentioned commercial programs one should point out the growing use of free or open type *in silico* platforms for predictions of variety biological endpoints [11, 12, 13]. Currently a larger part of them are accepted and used in many companies, organizations and national authorities for *in silico* predictions of endpoints of interest including mutagenicity. Since there are a lot of requirements which should be fulfilled in order to confirm the transparent use of such tools probably the most important is constant evaluation by systemic predictions obtained for so called external validation sets. The present article examines the performance of built-in profilers for DNA damages in the most popular free *in silico* system for chemical risk assessment which is applied for screening of pharmaceutical ingredients for identification of their potential mutagenic effect.

Materials and Methods

Validation chemical set

A set of 127 pharmaceuticals (marketed drugs) with experimentally tested mutagenic effect were taken from a single literature source [14]. Each chemical has assigned positive or negative result based on standard Ames test.

Ames test for mutagenicity

One of the most important types of toxic response a chemical can produce is mutation. Mutations arise when the DNA in a cell is damaged in such a way that the information contained in the genetic code is altered. The Salmonella reverse mutation test – known as the Ames test [15] has been used for several decades as a useful tool for detection of potentially mutagenic chemicals. Genetically different strains of *S. typhimurium* are used for testing. They all carry some type of defective (mutant) gene that prevents them from synthesizing the amino acid histidine. In the presence of mutagenic chemicals, the defective gene may be mutated back to the functional state, allowing the bacterium to grow on the minimal medium.

Many chemicals are not mutagenic by themselves, but may be metabolized to mutagenic forms. Bacteria and most cultured mammalian cells cannot perform most of the metabolic conversions found in mammals and humans because they do not contain the necessary metabolizing enzyme systems. This limitation has been partial-

ly overcome by the development of exogenous metabolic activation systems that can be added to the test procedure. These systems usually consist of homogenates of liver fractions (S9) of rodents, usually rats that had been pretreated with substances to enhance the levels of the preferred metabolic enzymes. A complete *in vitro* testing protocol includes tests with and without S9 fractions.

OECD QSAR Tollbox

This is a software tool especially designated for chemical risk assessment [11]. A key part of the system is so called categorization of chemicals. The categorization allows grouping of chemical substances into chemical categories. The chemical category is such a group of substances possessing similar physicochemical, toxicological and ecotoxicological properties or their fate in environmental and occupational surrounding or they behave using the common pattern as a result of chemical similarity.

An important advantage of the system is the large number of built-in profilers for different biological/toxic endpoints. Each profile consist a set of rules related to specific or general criteria associated to the respective endpoint. Another advantage of the system is the opportunity to investigate a chemical with account to its metabolic fate. It is well known that the chemical in its parent form may not exert toxic effect however after metabolism a reactive metabolite can be produced which may damage biological macromolecules. This became extremely important in assessment of mutagenic potential of various type of chemicals.

In the following two sections details will be given for current versions of both profiles associated with DNA damages and *in vitro* metabolic simulator incorporated in version 3.3 of the Toolbox.

Profiling schemes for DNA damages. OASIS DNA v. 1.3 and ISS v.2.3

The profiler *OASIS DNA v. 1.3* is based on Ames mutagenicity model part of OASIS TIMES system [5]. The profiler contains exact definitions of 78 structural alerts responsible for interaction of chemicals with DNA. The scope of this profiler is to investigate the presence of alerts within the target molecules responsible for interaction with DNA, especially related to Ames mutagenicity.

The second *ISS v.2.3profiler* contains a list of 30 structural alerts (SAs). The SAs for mutagen-

icity are molecular functional groups or substructures known to be linked to the mutagenic activity of chemicals. As one or more SAs embedded in a molecular structure are recognized, the system flags the potential mutagenicity of the chemical.

in vitro metabolism simulator

The current *in vitro* rat liver metabolic simulator represents electronically designed set of 509 structurally generalized, hierarchically arranged biotransformation reactions, which are characteristic for the metabolism for *in vitro* experimental systems such as rodent (mostly rat) liver microsomes and S9 fraction. A training set of 647 xenobiotic chemicals of a wide structural diversity, with experimentally observed metabolic reactions and pathways has been built, using published data on their metabolism in rodent liver microsomes and S9 fraction. On the whole, the simulator contains 450 – 470 enzymatic phase I transformations, such as aliphatic C-oxidation, aromatic C-hydroxylation, oxidative N- and O-dealkylation, epoxidation, ester and amide hydrolysis, carbonyl group reduction, nitro and azo group reduction, N-hydroxylation, etc. Additionally, 15 – 20 enzymatic phase II transformations, such as glucuronidation, sulfation, glutathione conjugation, N-acetylation, etc. are included with significantly lower priority than phase I ones.

The principal applicability of this simulator is associated with the reproduction as well as the prediction of the metabolic activation reactions and pathways of xenobiotic chemicals, which may elicit diverse array of *in vitro* biological effects.

Results and Discussion

The applicability of the DNA profilers have been assessed by their application for screening of the whole set of 127 marketed drugs. Technically, the chemical set was transferred into the Toolbox and the profiling schemes (OASIS and ISS) were initially applied on parent structures only. The obtained results are presented in Table 1. A total number of nine chemicals were found to have structural alert(s) assigned by OASIS DNA profiler. Regarding their observed mutagenicity data 70% (6/9) were classified correctly as mutagens. Three chemicals were misclassified as false positives.

The screening results generated by the second ISS DNA profile indicate presence of structural alert(s) in forty chemicals. The larger part of

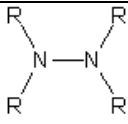
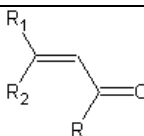
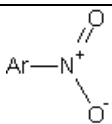
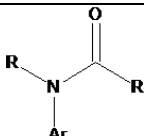
those chemicals - 83% (33/40) has been classified incorrectly as mutagens.

Table 1. Identified DNA structural alerts in the parent structures (-S9) of the investigated 127 marketed drugs

Ames observed data	Number of chemicals	Identified DNA alerts in # of compounds	
		by OASIS	by ISS
Positive	22	6	7
Negative	105	3	33

It is evident that the OASIS profile performs better however, the aim of the present study is not a simple comparison of both profiles. Therefore as a result of additional analysis of false positives predicted by ISS profiler the focus was set on specific structural alerts which wrongly classify the larger part of them. It was found that four major chemical classes contribute for misclassified compounds which are presented in Table 2.

Table 2. Definitions of structural alerts from ISS profiler identified in misclassified chemicals

Chemical class	2D structure	Specific details
Hydrazines		R= any atom/group
Unsaturated aldehydes		R ₁ , R ₂ = any atom/group; exclusion C chain >5C atoms; R= Any atom except OH, O ⁻
Nitroaromatic compounds		Ar= any aromatic ring
Aromatic N-acyl amides		Ar= any aromatic ring; R= H, methyl

As it can be seen significant part of the wrong predictions can be attributed to the overall generality of the specified structural arrangements. This is a common problem during the modeling

exercise and in larger degree depends from the technique which is used in the analysis. For example, the definition of "positive" structural alerts by using statistically based approaches typically relies on algorithmic fragmentation of the investigated chemicals under user defined thresholds. In this case it is extremely important to choose suitable thresholds in order to avoid memorizing or overly of the identified structural alerts. Since there is no clear information how the chemical categories in ISS profile had been defined it is obvious that there is a need for further precision of the existing structural rules. Such improvement could be achieved by contrasting correct predicted chemicals which possess same structural alert. In this way it is possible to be defined additional supporting masks which ultimately will decrease the number of false positive predictions.

In order to be classified as non mutagen a chemical should be tested with account for its metabolic fate. In many cases as result of metabolic conversion reactive transformation products may cause damages on DNA. Thus it is equally important to analyze the performance of the profilers when they are applied in combination with the incorporated in the Toolbox metabolic *in vitro* simulator. The prediction results

with account to metabolic fate of the investigated drugs are presented in Table 3.

Table 3. Identified DNA structural alerts after metabolism simulation (+S9) of the investigated 127 marketed drugs

Ames observed data	Number of chemicals	Identified DNA alerts in # of compounds	
		by OASIS	by ISS
Positive	22	7	16
Negative	105	27	79

As it can be seen the rate of false predictions is increased with 23% and 44% for OASIS and ISS profiles respectively in comparison with predictions for parent chemicals. This finding is not surprising due to the fact that the metabolic simulator may produce extra metabolites with potential DNA damaging structural characteristics. In this respect additional investigation of the metabolism of some representative drugs has been performed. It should be pointed out that there is a metabolism database incorporated in the Toolbox which is suitable for comparison of observed and simulated metabolic maps. In addition the system is equipped with multifunctional interface allowing use of variety instruments (**Figure 1**).

Documented metabolic maps were found for

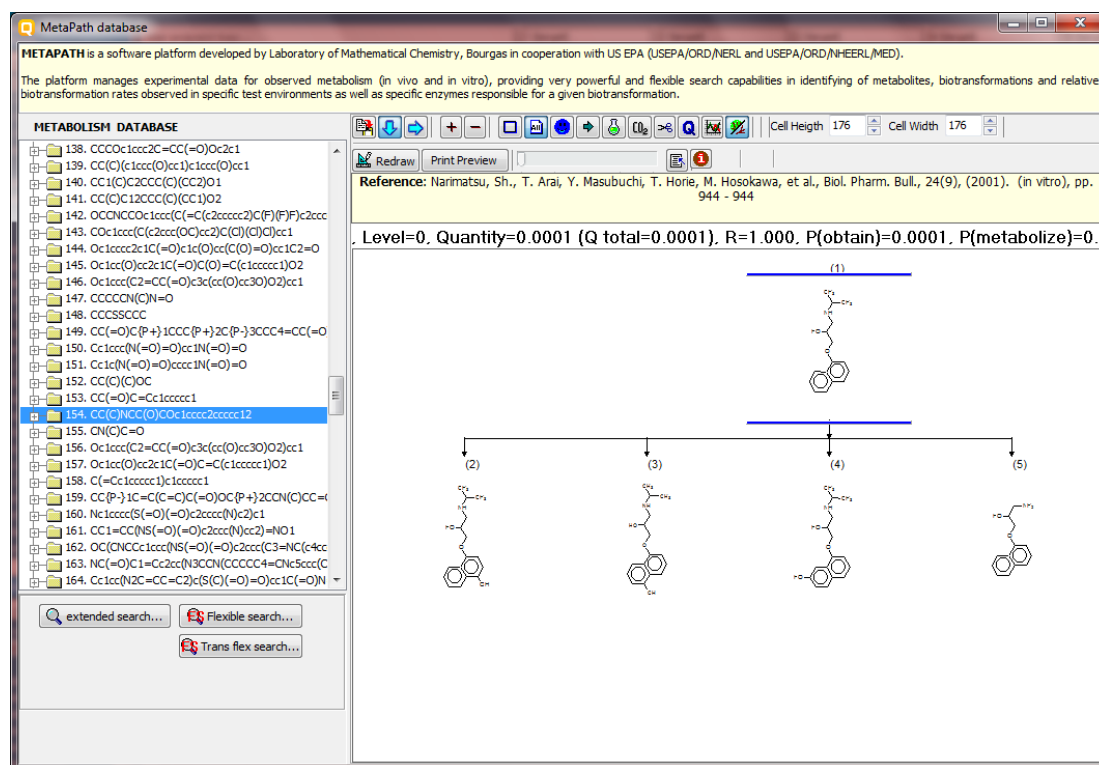


Fig. 1. Representation of the incorporated tool in the Toolbox for analysis of documented metabolic maps

two chemicals incorrectly predicted as mutagens (one from each profiler). The first one is Propranolol (CAS 525-66-6) which is used as non-cardioselective beta-adrenergic antagonist. The observed metabolic map for this chemical indicates a total number of four experimentally identified metabolites [16] (Figure 1). As a result of application of the rat *in vitro* metabolic simulator 18 metabolites have been generated. Among all of them mutagenic structural alert from OASIS profiler was found in one metabolite only (Figure 2).

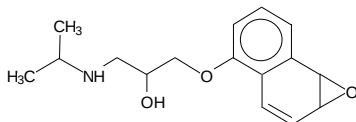


Fig. 2. Simulated reactive metabolite containing epoxy structural alert

The presence of epoxide moiety is responsible for possible damages on DNA. However, there is clear indication that such metabolite is not identified which is in agreement with the negative experimental Ames data when the test is performed with addition of S9 homogenate enzyme fraction [17].

Unfortunately, due to technical restrictions for detailed analysis of the simulated metabolic maps it is difficult to trace the exact branch of the tree which leads to formation of the reactive epoxy metabolite. Moreover, there is no available option for corrections of the existing transformation reactions. Hence it should not be possible to avoid the generation of this metabolite even if the sequence of the transformation products is known.

The second chemical for which documented metabolism data is available is Probenecid (CAS 57-66-9). It is prototypical uricosuric agent. As a result of experimental detection a set of four metabolites has been experimentally identified [18] which are illustrated in Figure 3.

It was found that neither OASIS nor ISS profilers identifies mutagenic structural alerts in the parent structure. After metabolism simulation a total number of four transformation products have been generated. The ISS profiler indicates the presence of structural alert “simple aldehydes” in a single metabolite and ultimately Probenecid is predicted as mutagenic chemical.

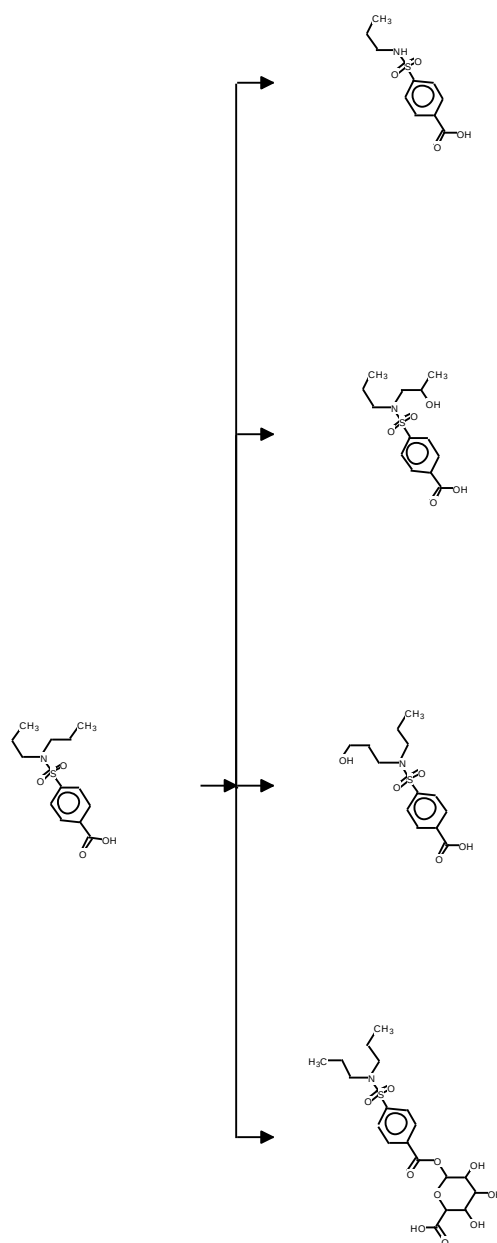


Fig. 3. Documented metabolic map for Probenecid [18]

The mutagenic metabolite was found to be propanal. One may suppose that this metabolite is produced as result of N- dealkylation transformation however, there is no such observation in the documented metabolic map. Similarly to the previous case for Propranolol it is necessary some kind of masking to be encoded in the simulator in order to avoid generation of aldehydes as transformation products.

In summary, the comparison of overall performance in terms of concordance for both pro-

filers – OASIS - 80% (-S9); 68% (+S9) and ISS - 63% (-S9); 35% (+S9) gives significant predominance of the predictions obtained by the first one. However, there is a need for improvements related to more specific definitions of the structural alerts and addition of more precise transformation reactions in the metabolic simulator.

Conclusion

In drug development the goal is to identify failures early so that resources can be redirected to a viable drug candidate. As part of this algorithm to identify such failures, computational software has been widely incorporated by pharmaceutical companies to help manage resource allocation through more effective setting of testing priorities.

In the current study the predictive performance of two profilers used for identification of mutagenic compounds which are available in the QSAR Toolbox have been evaluated based on predictions for 127 pharmaceuticals. It was found that the results are satisfactory in terms of performance of 70% and 80% concordance for those predictions generated by the OASIS profiler with and without metabolism simulation. On the other hand some practical limitations was found and discussed. In summary, there is a need of constant improvement of the profiling schemes in both directions - more precise definition of structural alerts and metabolic transformation reactions.

References

1. European Medicines Agency, Genotoxicity: A standard battery for genotoxicity testing of pharmaceuticals, ICH Topic S2B, Ref. No. CPMP/ICH/174/95, *International Conference on Harmonization*, London, 1997.
2. Blakey D., Galloway S., Kirkland D., MacGregor J. 2008 Regulatory aspects of genotoxicity testing: from hazard identification to risk assessment. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 657, 1, pp. 84-90.
3. Muster, W., Breidenbach, A., Fischer, H., Kirchner, S., Muller, L., Pahler, A., 2008. Computational toxicology in drug development. *Drug Discov. Today* 13, pp. 303–310.

4. Kruhlak, N.L., Contrera, J.F., Benz, R.D., Matthews, E.J., 2007. Progress in QSAR toxicity screening of pharmaceutical impurities and other FDA regulated products. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 59, 43–55.
5. Mekenyan O., Dimitrov S., Pavlov T., Dimitrova G., Todorov M., Petkov P., Kotov S. 2012 SAR and QSAR in Environmental Research (23) (5-6), pp. 553-606.
6. <http://www.lhasalimited.org/products/dereknexus.htm>
7. Klopman G. 1996 The META-CASETOX System. *NATO ASI Series* 23, pp. 27-40.
8. <http://accelrys.com/products/discovery-studio/admet.html>
9. http://www.leadscope.com/model_appliers/
10. Cronin M., Jaworska J., Walker J., Comber M., Watts C., and Worth A. 2003 “The use of QSARs in International Decision-Making Frameworks to Predict Health Effects of Chemical Substances”. *Environ. Health Persp.* 111 (10) pp. 1391-1401.
11. <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/theoecdqsartoolbox.htm>
12. <http://ambit.sourceforge.net>
13. <http://toxtree.sourceforge.net>
14. Brambilla G. and Martelli A. 2009 Update on genotoxicity and carcinogenicity testing of 472 marketed pharmaceuticals. *Mutation Research* 681, pp. 209–229.
15. Ames B., McCann J., and Yamasaki E. 1975 *Mutat. Res.* 31, p. 347–364.
16. Narimatsu, Sh., Arai T., Masubuchi Y., Horie T., Hosokawa M. 2001 *Biol. Pharm. Bull.*, 24(9).
17. Okine L., Ioannides K., and Parke D. 1983 Studies on the possible mutagenicity of beta-adrenergic blocker drugs. *Toxicol Lett.* 16(3-4), pp. 167-174.
18. Cunningham, R., J. Perel, Z. Israili, P. Dayton, 1977 *Drug Metab. Dispos.*, 5(2), pp. 205 – 210.

Milen Peychev Todorov, PhD
 Department of Inorganic Chemistry
 “Prof. Dr. Assen Zlatarov” University
 “Prof. Yakimov” #1 str., Bourgas
 e-mail: mtodorov@btu.bg



**ГЕОЛОЖКА И ТЕХНОЛОЖКА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ИНДУСТРИАЛНИ
МИНЕРАЛИ В ПЛОЩ „БОЛЯРКА”, РАЗПОЛОЖЕНА НА ОБЩИНА БОЛЯРОВО
ОБЛАСТ ЯМБОЛ ОТ ГАБРОДИОРИТОВИ ПОРФИРИТИ И БАЗАЛТИ
В НАХОДИЩЕ БОЛЯРКА**

Милувка Станчева, Цветан Димитров

**CHARACTERISTICS OF GEOLOGY AND TECHNOLOGY OF INDUSTRIAL MINERALS
IN AREA BOLYARKA LOCATED IN THE MUNICIPALITY OF BOLYAROVO YAMBOL
FROM GABBRO DIORITIS PORPHYRITES AND BASALTS
FROM THE FIELD BOLYARKA**

Milluvka Stancheva, Tsvetan Dimitrov

ABSTRACT: In the last decades the basalt has gained significant importance in industrial economy due to its numerous benefits. Technologies have been developed for cast basalt products with wide range of application in different industries. Basalts find a wide application area in major road and highway construction industry due to its low moisture absorption in the top surface layer. Mineral, chemical and physical analyses are carried out in this research. Basic characteristics such as Duvall coefficient, Los Angeles coefficient and resistance to freezing are defined. Basalts are also used in basalt fiber production. Basalts are melted and fillers are used for basalt fiber extraction. The basalt melt is obtained at 1435-1440°C. The gabbro-diorite porphyry melts with good liquidity at temperatures in the range 1415 to 1425°C. Eight to twelve dolomites were added to the gabbro-diorite porphyry samples in order to reduce the melting temperature. Thus the melting temperature was reduced to 1320-1325°C around 100°C lower than the initial temperature. This study is backed by the data received from the tests carried out under laboratory and semi-industrial conditions. The results prove that the deposits in Malko Sharcovo are prospective for basalt fiber production.

Keywords: basalt, basalt fiber, thermal insulation, fillers for road top surface layers.

Въведение

Площ “Болярка” попада изцяло в Сакаро-Странджанския вулкански район от Източно-средногорската вулканска област. В тази територия и в частност в площ „Болярка” през горната креда е проявен базалтов вулканизъм с толеитов Са- алкален и висококалийев Са- алкален характер.

Вулканските скали в площ „Болярка”, които са обект за проучване, се характеризират при геоложкото картиране като дайков комплекс на Сакаро-Странджанския вулкански район. Дайковият комплекс представлява система от дайки, които по морфология се отнасят към типа „дайка в дайка”. Дайките са вместени една в друга и имат преобладаваща посока изток-запад.

Изградени са от габродиоритови и диоритови порфири и базалтоидни дайки [1,2].

Комплексът от дайки се възприема като система магмопроводящи канали на базалтов

вулканизъм на нивото на субвулканската му част.

Резултатите от проучването показват, че поне в проучената площ, габродиоритовите порфири образуват шокообразно тяло, внедрено на субвулканско ниво и процепено от базалтоидни дайки.

Дайковият комплекс пресича по старите, включително триаски и юрски скали, което определя горнокредната му възраст.

В северната част на площта, непосредствено южно от Болярово, се разкриват седиментите на Елховската свита.

Габродиоритовите порфири и базалтоидните дайки имат сходен състав. Отличават се по количеството на порфирната генерация, която при габродиоритите е в по-голямо количество.

Цвета на скалите е сиво зелен, тъмно сив до черен. Текстурата е масивна.

Структурата е порфирна, холокристална до микрокристална за основната маса.

Порфирната генерация е около 35 – 40 %, а основната маса 60 – 65 %.

Основните първични минерали, които изграждат основната и порфирната генерации, са плагиоклаз (55 – 60 %) и амфибол (10 – 15 %).

В по-малко количество се съдържат калиев фелдшпат, кварц, апатит, титанит и руден минерал [8,9].

Първичните минерали са променени, в резултат на което е образуван главно епидот и хлорит.

Изложение

Качествена характеристика на запасите. Характеристика на запасите като суровина за петрургията

Пригодността на скалите за производство на базалтова вата се определя от петрографската им характеристика и химичния състав. Тези характеристики определят технологичните особености на топилката - точка на топене, вискозитет и кристализационна способност.

Петрографска характеристика. Петрографската характеристика на запасите показва, че скалите се характеризират с постоянен петрографски състав, което определя устойчивото им поведение в технологичния процес [3].

Основната маса и порфирната генерация са равномерно зърнести. Отсъстват едри порфири. Не е установена стъклена минерална фаза. Количеството на кварца е малко. Не се наблюдават халцедон и опал.

Химическа характеристика. Химическата характеристика се определя от силикатния анализ на скалите установени в прокараните сондажи. Получените резултати са систематизирани в таблица 1.

Таблица 1. Химичен състав на суровините от находище „Болярка“*

Изследвани оксиди	Вариации на съдържанията	Изисквания на кондициите
Fe ₂ O ₃ , %	9,09 до 10,13	8,00 до 13,00
MnO, %	0,16 до 0,21	-
TiO ₂ , %	0,79 до 1,15	0,80 до 1,50
CaO, %	7,85 до 8,68	7,00 до 12,00
K ₂ O, %	0,78 до 0,88	-
P ₂ O ₅ , %	0,09 до 0,12	-
SiO ₂ , %	51,16 до 52,78	50,00 до 53,00

Al ₂ O ₃ , %	16,08 до 17,60	14,00 до 18,00
MgO, %	3,50 до 3,80	3,50 до 8,00
Na ₂ O, %	3,59 до 3,87	-
ЗПН, %	3,15 до 3,34	-

* Силикатният анализ е извършен в Централна Научно Изследователска Лаборатория „ГЕОХИМИЯ“ към Минно геоложкия университет.

Данните в таблица 1 показват постоянство в съдържанията на изследваните оксиди, които са определящи за химичния състав на скалите. Химичният състав на габродиоритите и базалтите е идентичен, което показва, че различието в двете скални фази се определя единствено от нивото на застиване на магмата.

Постоянството в химическия състав в отделните проучвателни сечения определя високото качество на запасите относно използването им в петрургията. Постоянството на качествените показатели гарантира устойчивост в качеството на продукцията при определен технологичен процес.

Характеристика на запасите като естествени скални материали за производство на битумни смеси. Сведение за геометричните и физични характеристики на получените чрез натрошаване скални фракции

Характеристиката на запасите като естествени скални материали за производство на битумни смеси е направена съгласно БДС EN 13043 + AC. Посоченият стандарт и стандартите, по които са изследвани отделните физични и геометрични характеристики на скалните фракции съответстват на изискванията в Европейския съюз.

Данните са получени от изпитанията на представителна проба взета от сондажната ядка.

Резултатите от изпитанията са систематизирани в табл. 2.

Таблица 2. Резултати от проведените изпитания

Наименование на показателите	Мерна единица	Стойност на определени е	Категория
Зърнометричен състав – сита в мм	%	100,0	
125,0		100,0	
63,0		96,3	
		54,6	

45,0		14,9	
31,5		7,4	
16,0		3,9	
8,0		2,7	
4,0		1,7	
2,0		1,1	
1,0		0,7	
0,5		0,4	
0,250		0,25	
0,125			
0,063			
Съдържание на фина фракция	%	0,25	F _{0,5}
Форма на ча- стиците- ин- декс на Флаки- нес- коэффициент на плоски зърна	%	24	F ₂₅
Съдържание на плоски и продълговати зърна – индекс на формата	%	16	SI ₁₅
Процент на зърна с раз- дробени и натрошени повърхности в едри агрегати - напълно и частично раз- дробени - напълно за- кръглени	%	100 0	C _{100 0}
Плътност на зърната- фракция 31,5- 63,0 мм - видима – P _a - на изсушен агрегат-P _{rd} - на наситен с вода –P _{ssd}	Mg/m ³	2,81 2,78 2,79	
Плътност на зърната- фрак- ция 0,063-4,0 _{мм} - видима – P _a - на изсушен агрегат –P _{rd} - на наситен с вода – P _{ssd}	Mg/m ³	2,78 2,71 2,74	
Насипна плът- ност - фракция до 4 мм - фракция до 16 мм - фракция до 31,5 мм	Mg/ m ³	1,4 1,1 1,3 1,3	

- фракция до 63 мм			
Празнини - до 4 мм - до 16 мм - до 31,5 мм - до 63,00 мм	%	48,4 59,0 53,5 51,9	
Износване - micro – Deval – M _{de} - фракция 10 – 14 мм - сортирани 40 % фракция 10 – 11,2 мм - сортирани 60 % фракция 11,2 – 14 мм	%	8,76 9,12 средно 9	M _{DE} 10
Мразоустойчи- вост на фрак- ция 8 – 16 мм след десет кратно изпита- ние	%	014	F ₁
Адсорбция на вода за фрак- ция 31,5 – 63 мм	%	03	WA _{24 1}
Адсорбция на вода за фрак- ция 0063 – 4 мм	%	1,0	-
Леки органични замърсявания	%	008	M _{LP} C.01
Съпротивление на дробимост – Коефициент Лос Анжелос	%	13	LA ₁ 5

Оценка на резултатите

Геометрични изисквания

Зърнометричен състав, форма на зърната, съдържание на плоски и продълговати зърна и процентно съдържание на зърна с раздробени и натрошени повърхнини отговарят на БДС EN 13043 + АС. В повечето случаи те зависят от технологията на трошене и се заявяват от потребителя [7].

За производство на базалтова вата натрошените скали трябва да бъдат преобладаващо с едрина от 30 до 150 мм.

Физични изисквания

Съпротивление на дробимост, устойчивост на износване (най-нисък коефициент на износване), мразоустойчивост и адсорбция на вода

отговарят също на стандарта, като са регистрирани ниски стойности на категориите.

Получените резултати показват, че запасите могат да се използват успешно като пълнител при производството на различни видове битумни смеси.

Технологични проби

Изследвани са два броя технологични проби. Първата проба е изследвана съгласно изискванията на БДС EN 13043 + AC – скални материали за битумни смеси и настилки за пътища, самолетни писти и други транспортни площи. На същата проба са извършени лабораторни изследвания за петрургични цели.

Пробата е добита от сондажната ядка. От всички интервали в сондажите, прокарани през първия етап на проучване (сондажите с номера от 1 до 8) са взети късове от ядката, разположени на равни интервали. Взетите късове след натрошаване са разделени на две части. Първата част е отделена за изследване по БДС като пълнител за асфалтови смеси. Втората е използвана за лабораторни изследвания за стопяване с оглед производство на базалтова вата [4,5,6].

Така получените проби са представителни за запасите, тъй като обхващат всички установени в находището скални разновидности.

Втората проба, добита от кариера „Малко Шарково“ по описания по-горе начин е използвана при промишлените опити за производство на базалтова вата.

Преди да бъде изпратена за изследване, на представителен материал от пробата за промишлени изследвания е направен силикатен анализ. Резултатите са показани в таблица 3.

Резултатите от анализа показват, че взетата проба отговаря на изискванията на кондициите и силикатния състав на запасите.

Таблица 3. Химичен анализ на технологична проба от находище „Болярка“

Изследвани оксиди	Обединена проба	Изисквания на кондициите
Fe ₂ O ₃ , %	10,05	8,00 до 13,00
MnO, %	0,16	-
TiO ₂ , %	0,82	0,80 до 1,50
CaO, %	7,78	7,00 до 12,00
K ₂ O, %	0,80	-
P ₂ O ₅ , %	0,10	-
SiO ₂ , %	52,12	50,00 до 55,00
Al ₂ O ₃ , %	17,21	14,00 до 18,00
MgO, %	3,69	3,50 до 8,00
Na ₂ O, %	3,68	-
ЗПН, %	3,26	-

Технологични изследвания **Лабораторни изследвания**

Описание на пробите.

Лабораторните технологични изследвания са извършени върху проби, взети от сондажната ядка след получаване на резултатите от силикатния анализ. Изследвани са по 5 броя проби от базалтоидните дайки и от габродиоритовите порфирити. Подбрани са проби от различни дълбочини на сондажите.

Подготовка на пробите

Двата вида проби са натрошени на челюстни трошачки с различен отвор на челюстите. При първия стадий на трошене максималният къс след натрошаване е 30 mm. При втория стадий на трошене максималният къс след натрошаване е до 10 mm. След натрошаване пробите са разсети на сита 1,0 mm, 2,0 mm, 2,5 mm, 3,2 mm, 5,0 mm и 10 mm. Изчислен е добива по фракции.

Резултати от лабораторните опити

Всяка от пробите се постави в корундова ладийка за стопилка във високотемпературна пещ до 1600°C. Използвани са високотемпературни пещи в Института по металознание при БАН.

Всяка проба се стапя поотделно, за да се установи температурата на стапяне.

Поради липса на високотемпературен вискозиметър вискозитетът не се замерваше.

Пробите от базалт се стопиха до добра течливост в интервал 1435-1440°C.

Пробите от габродиоритовите порфирити се стопиха до добра течливост в интервала 1415-1425 °C. И в двата случая стопилката беше с хомогенен състав и липса на каквито и да е частици, които да не са стопени. Температурата се измери с пирометър.

Пробите се изваждат на стайна температура и с пирометъра се отчита момента на увеличаване на вискозитета. Появиха се първите повърхностни напрежения, т.е. увеличаване на вискозитета.

За базалтовите проби температурата бе 1345-1350°C, а за габродиоритовите порфирити - 1320-1325°C.

От извършените опити за стапяне на базалтите и габродиоритовите порфирити от находище Болярка се установи, че и двата вида магмени скали отговарят на изискванията за обработка на магмени скали до стопил-

ка, след която може да се изтеглят базалтови влакна и каменна вата.

Описание на промишлената електродъгова пещ:

Пещта е производство на „CROUP“, Германия. Произведена е през 1987 год. Работна температура – 1800°C. Обем на работна камера – 3,5 m³. Пещта може да работи при зададена температура, която се отчита чрез термодвойки платина-родий. Скоростта на температурата се регулира плавно. Температурата от 1600°C се достига за около 5 h.

Описание на експеримента:

В работната камера от 3,5 m³ обем се поставиха 1450 kg натрошена проба от базалтова суровина от находище Болярка. Пробата предварително е натрошена на челюстна трошачка в МГУ „Св. Иван Рилски“, гр. София и пресята на вибро сито с отвори на ситовата повърхност 10 mm. Отворите са с квадратно сечение.

Скоростта на загряване на пещта бе зададена за 5 часа. Температурата бе определена на 1450°C.

На 240 минути при температура 1260°C се появиха първите места на стапяне. При температура 1360°C масата от стопилка потече, но с много голям вискозитет. С повишаване на температурата вискозитетът намалява и се увеличи течливостта на стопената маса. При температура 1435°C стопилката потече с нормална скорост. Стопеният материал се изливаше във форми на блокчета с размери 150x75x35 mm. Формите бяха изработени от леярски пясък и бентонит. Такива се ползват стандартни при отливане на железни сплави.

Получените блокчета се оставиха да нормализират температурата си без охлаждане, а съобразно температурата на производственото помещение. По време на охлаждането блокчетата бяха наблюдавани. Температурата беше замервана с пирометър.

При температура около 1290- 1300°C се виждаше, че стопилката е трудно подвижна, т.е. започва процесът на кристализация. Появиха се повърхностни центрове на твърди фази. След разклащане стопилката е трудно подвижна. С охлаждане на изделието те придобиха форма и твърдост при температура 950°C- 980°C. Бавното охлаждане не позволи да се образуват центрове на вътрешно напрежение, при което се появяват пукнатини и натрошаване на блокчето.

Охлаждането на блокчетата продължи повече от 16-18 h. При блокчетата със стайна температура не се установиха пукнатини.

На дъното на пещта се образуваха утайки в малки количества от неразтопен материал. Това е нормална практика на дъното да остават незначителни количества неразтопени материали във вид на шлака.

Отлетите блокчета се отделиха леко от леярските форми. По повърхността на някои от тях се виждаха полепнали пясъчни зърна и графитова противопрегарна обмазка.

Втората проба от 1600 kg не показва различно поведение от първата, т.е. получи се повтораемост на експеримента.

На база на извършените експерименти се установи, че:

1. Пробите от базалтова суровина от у-к „Болярка-1“ и у-к „Болярка-2“ позволяват стапяне в електродъгова пещ до течлива маса;
2. Температурата на стапяне започва при 1280-1290°C. Появяват се гнезда на стопилки;
3. При температура от 1310-1330°C стопилката е високо вискозна;
4. При температура от 1420-1430°C стопилката е течлива и позволява отливане в желани форми. Могат да се получат базалтови изделия;
5. Отливките могат да се правят във форми, изготвени от леярски кварцов пясък или бентонит, повърхността на които е обмазана с графитови противоагрегатни бои;
6. При температура от 1260°C се появиха първите зони на кристализация - втвърдяване.;
7. При нормално охлаждане /температура в производственото помещение/ изделието от базалт добива стайна температура след 16-18 часа;
8. По повърхността на остъклените изделия не се наблюдаваха пукнатини, а само в някои – отчупване на ръбове.
9. Резултатите от втората проба, добита от кариера „Малко Шарково“ потвърдиха изводите направени при преработка на пробата от находище „Болярка“.

Заклучение

На база на извършените стопилки в електродъгова пещ от натрошена базалтова проба от у-к „Болярка-2” и получените резултати, се установи, че:

1. Габропорфиритите и базалтите от у-к „Болярка-2” са пригодни за получаване на базалтови изделия;

2. За производство на каменна вата е необходимо да се проведат допълнителни експерименти във фирми, производители на машини, възли и детайли за получаване на базалтова вата. Качеството на суровината ще даде отражение върху изготвянето на различни възли и технологията на производство.

Литература

1.Бозаджиев, Л., (1973). Петрохимична и минераложка характеристика на някои базалти като суровина за петрургията. *Строителни материали и силик. пром.* №8-9;

2. Бончев, Г. Базалтът в България. (1904-1905). *Пер. сп. Бълг. книж. д-во*, №65, 161-190;

3. Борисов, Ив. (1969). *Петрургия*. С. Наука и изкуство;

4. Борисов, Ив., Юлия Павлова. (1968). Термична обработка и топене на базалтите в

България. *Строителни материали и силик. Пром.*, №11-12

5. Борисов, Ив., В. Казанджиева. (1975). Термично обработване на базични магмени скали, с оглед използването им в петрургията. *Металургия*, №5

6. Джамбазова, Т. (1962). Изследвания за ползване стопен базалт на находището при с. Бутово. *Строителни материали и силик. пром.* №2;

7. Каназирски, М. (1971) Подходящи подшихтовъчни материали за базалтите, използвани в петрургията у нас. *Строителни материали и силик. пром.* №6;

8. Костов, Ив. *Минералогия*. (1973). С. Наука и изкуство;

9. Костов, Ив., В. Бресковска, Й. Минчева-Стефанова, Г. Киров. (1964). *Минералите в България*, С. БАН

Милувка Георгиева Станчева
Русенски Университет „Ангел Кънчев“
Филиал Разград

e-mail: mstancheva@uni-ruse.bg

Цветан Иванов Димитров
Русенски Университет „Ангел Кънчев“
Филиал Разград

e-mail: tz_dimitrow@abv.bg



БИОХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА ЕНДОКСИЛАНАЗИ ОТ *ASPERGILLUS NIGER* A-3

Надка Бакалова, Светла Петрова, Димитър Колев

BIOCHEMICAL PROPERTIES OF ENDOXYLANASES FROM *ASPERGILLUS NIGER* A-3

Nadka Bakalova, Svetla Petrova, Dimitar Kolev

ABSTRACT: The crude xylanase preparation for biotechnological applications was obtained from culture supernatant of *Aspergillus niger* A-3 by precipitation with ethanol and fractionated by three step chromatographic procedures. The two xylanase preparations P-2 and P-3 were investigated. The pH optimums (4.0 for P-2 and 4.5 for P-3) and temperature optimums (60°C for P-2 and 40°C for P-3) were estimated. The purified enzymes were monomers with molecular masses of 28.5 kDa and pI 5.25 (P-2) and 24.5 kDa and pI 5.15 (P-3). Endoxylanases exhibited typical Michaelis-Menten kinetics with K_m and V values of 1.78 mg.ml⁻¹ and 260 μM.min⁻¹ for P-2 and 2.2 mg.ml⁻¹ and 590 μM.min⁻¹, respectively.

Keywords: endoxylanase, *Aspergillus niger*, mesophylic fungi, xylan degradation

Въведение

Използването на ензими от микроорганизми произход за индустриална хидролиза на хемицелулозите е перспективно поради високата специфичност на ензимните реакции, малките реакционни условия и отсъствието на субстратни загуби. Продуктите от ензимната хидролиза на хеми-целулозите, респ. ксиланите могат да се използват за получаването на: едноклетъчен протеин, етанол (екологически чисто гориво) и ксилоза (Petzola-Welcke, K.2014). Молекулно-хомогенните ксиланази могат да се използват за изучаване структурата на ксиланите, за получаване на ксилоолигозахариди, като моделни субстрати за изучаване механизма на действие на хемицелулазните ензими. Целта на настоящото изследване е охарактеризиране на получените молекулно-хомогенни ксиланази, с цел тяхното практическо приложение.

Материали и методи

Ензимният препарат от шам-продуцента *Aspergillus niger* A-3 бе получен в лабораторни условия по предварително изготвена технологична схема (Bakalova, N., 1995). Ксиланът бе доставен от Sigma (USA). Всички използвани химикали бяха със степен на чистота р.а.

Определяне на ензимна активност и съдържание на белтък

Ендоксилазната активност бе определена с ксилан като субстрат в 0.05M натриево-ацетатен буфер (NaOAc) с pH 4.8, при 40°C (Kanda, T.K., 1976). Ензимната активност бе изчислена чрез определяне на освободените редуциращи захари (Miller, G.L. 1959). Една ензимна единица бе дефинирана като количеството ензим, което катализира продукцията на 1 μmol редуциращи захари за 1 min при условията на определянето. Белтъчното съдържание бе определено по метода на Lowry, използвайки като стандарт телешки серумен албумин (V фракция) или чрез определяне абсорбцията при 280 nm (Lowry, O.H., 1951).

Електрофоретични методи

SDS-PAGE при денатуриращи условия бе проведена в 11% (v/v) по Laemmli (1970). Белтъчните ивици бяха визуализирани чрез оцветяване с 0.05% Coomassie-Brilliant Blue R-250. Изоелектричните точки (pI_s) бяха определени чрез изоелектрично фокусиране (IEF) в 5% PAGE.

Кинетични изследвания

Ефектът на субстратната концентрация бе определен следвайки стандартната процедура

за определяне на ензимна активност. Резултатите бяха обработени и графично изразени чрез линеаризираното уравнение на Lineweaver-Burk (Price, N.C. 1985).

Ефект на рН и температура върху ксиланазната активност и стабилност

Ензимната активност като функция от рН бе определена при 40°C в рН интервал 2.0-7.0 0.1M цитратно-фосфатен буфер. рН стабилността бе изследвана, определяйки остатъчната активност след разтваряне на ензима в буфер със съответно рН и инкубиране при 20°C за 24 часа. Ензимната активност като функция от температурата бе определена в

интервал от 20°C-70°C. Температурната стабилност бе изследвана чрез измерване на остатъчната активност след инкубация на ензима (24 h) в стандартен буферен разтвор (NaOAc) при температурен интервал от 20°C-70°C.

Резултати и обсъждане

По предварително разработена лабораторна технологична схема бе получен изходния ксиланазен препарат (P) (Bakalova, N., 1995). Културалната течност от *A.niger* A-3 бе утаена с етанол (1:4 vol/vol) при 4°C. Утайката след центрофугиране за 30 min при 10000 rpm/min бе разтворена във вода и лиофилизирана.

Таблица 1. Характеристика на изходния ензимен препарат от *Aspergillus niger* A-3

Ензими	Активност- U/g
Ендо-1,4-βксилаза	12914
β-ксилозидаза	1315
Ендоглюканаза	574
Екзоцелобихидролаза	1,73
β- глюкозидаза	1213

● съдържание на белтък-0.24 mg/mg препарат

На таблицата е представена характеристиката на изходния препарат по отношение ензимите от целулазния и хемицелулазния комплекси. Полученият препарат бе фракциониран и пречистен чрез три хроматографски стъпки (таблица 2).

Стъпало 1. Лيوфилизираният изходен препарат (1 g) бе разтворен в 0.05 M пиридин-ацетатен буфер (pH 5.0) и нанесен на колона, пакетирана с Acrylex P-100, предварително

уравновесена със същия буфер. Фракциите бяха събирани при скорост на елуиране 24 ml/h (обем от 3 ml) и лиофилизираны. Бяха получени шест ензимно активни фракции (P-I ÷ P-VI). Фракциите P- II и P-IV притежаваха най-висока ксиланазна активност в сравнение с останалите .

Стъпало 2. Лيوфилизираните две активни фракции (P-.II и P-IV) бяха разтворени в 0.05 M амониево-ацетатен буфер (pH4.5) и

Таблица 2. Пречистване на ксиланазы от *Aspergillus niger* A-3

Стъпки на пречистване	Обща активност Units	Общ белтък mg	Специфична Активност Units/mg	Добив %	Фактор на Пречистване пъти
Изходен п-т	10300	200.00	51.5	100	1
Acrylex P-100					
P-II	4024	34.30	117.30	39.10	2.27
P-IV	5246	18.90	277.50	50.93	5.30
DEAE -A-25					
P-II-III	1613	7.60	212.20	15.66	4.12
P-IV-II	1350	0.79	1708.90	13.11	33.17
Superose 12					
P-2	721	1.39	520.20	7.00	10.20
P-3	1061	0.58	1830.70	10.30	35.70

нанесени на колона пакетирана с DEAE Sephadex A-25 , предварително уравновесена със същия буфер. Белтъците бяха елуирани със същия буфер (с йонна сила от 0.02 до 0.5 M) и градиент на NaCl от 0-0.3 M . Скоростта на елуиране бе 24 ml/h, а обем на събираните фракции - 3.0 ml. При фракционирането на P-II бяха получени четири фракции (P-II-I ÷ P-II-IV). С най-висока ксиланазна активност бе фракция P-II-III. При фракциониране на фракция P-IV бяха получени три фракции (P-IV-I ÷ P-IV-III). С най-висока ксиланазна активност бе фракция P-IV-II. Активните фракции бяха лиофилизирани.

Стъпало 3. Двете фракции бяха разтворени в 0.02 M Tris- буфер (pH 7.0) и нанесени на колона Superose 12 (FPLC) предварително уравновесена със същия буфер. Бяха получени две молекулно хомогенни фракции обозначени като P-2 и P-3 със фактори на пречистване 10.2 и 35.7 и добив 7.0 % и 10.3 % , съответно.

Свойства на пречистените ксиланази. Определяне на молекулните маси и изо- електричните точки

Получените две ксиланази , означени като P-2 и P-3 бяха ензимологично и електрофоретично охарактеризирани. С помощта на PAGE в присъствие на SDS бяха определени молекулните маси на двете ксиланази 28.5 kDa и 24.5 kDa (фиг.1) съответно потвърдени и с пропускане през колона Superose12. Изоелектричното фокусиране показва наличието на две кисели ксиланази с много близки pI-точки съответно 3.25 и 3.15(данните не са показани). Микрохетерогенността, която бе установена вероятно се дължи на малките разлики в натоварените групи на ензима, като разликата между основния компонент и минорния бе не повече от 0.15 pI единици. В литературата са цитирани подобни случаи. (Carmona, E .C.,2005).

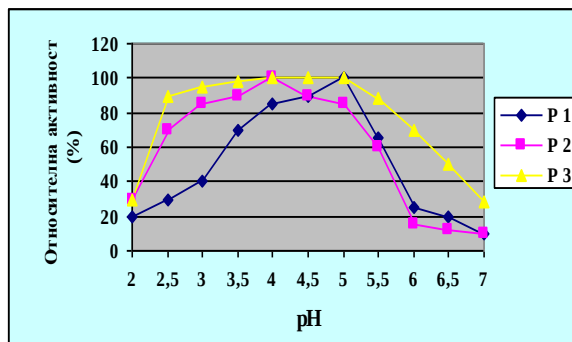
Ефекти на pH и температурата върху ен- зимната активност

При изследване влиянието на pH и температурата върху скоростта на катализираните от ензимите реакции бяха установени следните стойности: pH 4.0 и 60°C за P-2 и pH 4.5 и 40°C за P-3 (фиг.2, фиг.3). Подобни стойности са цитирани в литературата за

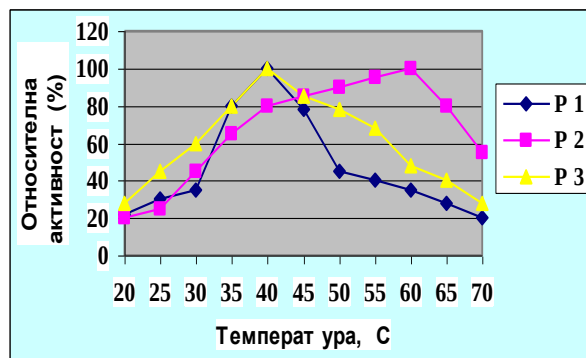
ксиланази от *Aspergillus spp.* (Carmona, E.C.,2005)



Фиг.1. SDS-PAGE на молекулно-хомогенните ксиланази: M-нискомолекулни маркери-(20.1 kDa – 94.0 kDa); P-2 и P-3 хомогенни ксиланази.

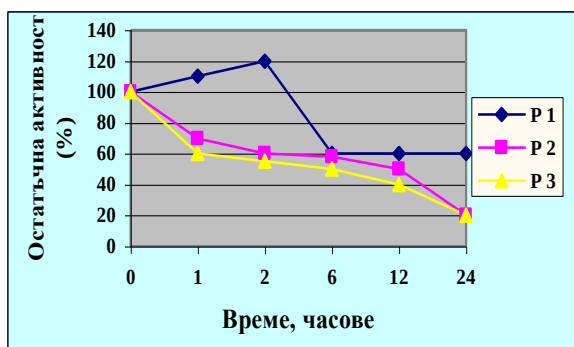


Фиг.2. Ефект на pH върху ензимната активност на ксиланазата P-1 изходен препарат; P-2 и P-3 хомогенни ксиланази от *A.niger*.



Фиг.3. Ефект на температурата върху ензимната активност на ксиланазата P-1 изходен препарат; P-2 и P-3 – хомогенни ксиланази от *A.niger*.

Пречистените ензими са стабилни в температурния интервал от 35⁰ - 60⁰С и рН от 3.0- 9.0, като при условия оптимални за действието на ензимите те запазват около 50 % от първоначалните си активности.(фиг.4).



Фиг.4. Стабилност на ксиланази от *A.niger* при оптимални рН и Т⁰С: Р-1- изходен препарат; Р-2 и Р-3- хомогенни ксиланази

Таблица 3. Кинетични параметри на хомогенните ендоксиланази от *Aspergillus niger* А-3

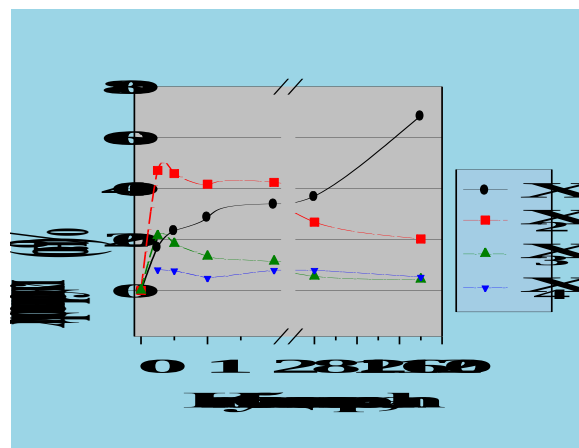
Ензим	Субстрати	K _m mg.ml ⁻¹	V mM.min ⁻¹ .ml ⁻¹
<i>Asp.niger</i> P-2	Oat spelt	4.15	390
	Birch wood	1.78	260
<i>Asp.niger</i> P-3	Oat spelt	4.30	680
	Birch wood	2.20	590

Ензимна хидролиза

С цел практическо приложение на ензимния препарат, получен в лабораторни условия бе изследван процеса на ензимна хидролиза на два субстрата (царевичак, претретиран с 1% натриева основа и 120⁰С и ксилан от иглолистна дървесина). Хидролизните продукти бяха идентифицирани качествено (тънкослойна хроматография) и количествено чрез високо-ефективна течна хроматография (HPLC). Максимална степен на хидролиза бе достигната за период от 18 часа. При хидролизата на ксилана (KL) и царевичака (претретиран с 1% натриева основа, 120⁰С) с препарат от *A.niger* максималната степен на хидролиза бе 54.8% и 65.2%, съответно. Бе установено, че основните хидролизни продукти бяха ксилоза, ксилобиоза, ксилотриоза и ксилотетраоза.

Кинетични параметри

Бе изследвана зависимостта между скоростта на ензимната реакция и концентрацията на субстрата - различни видове ксилани, различаващи се по своята структура. За определяне на максималната реакционна скорост V_{max} и Михаелисовата константа K_m използвахме чувствителния, непрекъснат метод за проследяване хидролизата на ксилан с ксилан хидролази (Bakalova, N. 1989). Резултатите бяха сравнени с тези получени по Lineweaver-Burk (Price N.C.1985) и по Cornish-Bowden (2012). Изследваните молекулярно-хомогенни ксиланази (табл.3) показват ниски стойности за K_m, което говори за висок афинитет към тези субстрати и особеното предпочитание към ксилан от брезова дървесина (Birch wood) в сравнение с този от овесени люспи (Oat spelt).



Фиг.5. Относителен % на основните хидролизни продукти: Ензим-изходен препарат от *A.niger*; субстрат – ксилан- KL. Изчисленията са направени от площта на пикове на HPLC –хроматограмите.

Заклучение

С ефективна и лесно изпълнима схема за пречистване са получени две молекулно-хомогенни ксиланази Р-2 и Р-3 с молекулни маси съответно 28.5 kDa и 24.5 kDa и pI_s 5.25 и 5.15. Използването на ксилани с различен строеж и получените ниски стойности за Михаелисовите константи говори за високия афинитет на мезофилните ксиланази към брезава дървесина (твърдокорова) – ксилана е ацетилиран и с по-малко странични разклонения. Бе установена макси-малната степен на хидролиза - 54.8% за ксилан (KL) и 65.2% за царевичак.

Литература

1. Bakalova, N., S. Petrova, D. Kolev. 1995. Isolation of xylanase preparations for biotechnological application from *Aspergillus niger* A3. *Bio-technol. & biotechnol. Eq.*, 9, 2, 45-51
2. Bakalova N., Chetkarov M., Kolev D. 1989 Kinetic method for study of xylan hydrolysis by xylan hydrolases, *Monatsh. Chem. (Wien)*, 120, 4, 343-357
3. Cornish-Bowden A. 2012. *Fundamentals of Enzyme Kinetics*, Ed. Wiley-Blackwell, p. 510
4. Carmona, E. C., Fialho, M. B., Buchgnani, E. B., Coelho, G. D., Brocheto – Braga, M. R. & Jorge, J. A. 2005. Production, purification and characterization of a minor form of xylanase from *Asp. versicolor*. *Process Biochem.* 40: 359 – 364
5. Lowry, O., Rosebrough, A., et al. 1951. Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J Biol. Chem.*, 193: 265-275.
6. Laemmli, U. K. 1970. Cleavage of Structural proteins during the assembly of the head of Bacteriophage T4. *Nature*, 227, 5259: 680-685
7. Hu J., V. Arantes, J. N. Saddler. 2011. The enhance of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates by addition of accessory enzyme such as xylanase: is it an additive or synergistic effect? *Biotechnol. Biofuels*, oct. 5, 4: 36.
8. Kanda T, Wakabayashi K, Nisizawa K. 1976. Xylanase activity of an endo-cellulase of carboxymethyl-cellulase type from *Irpex lacteus* (*Polyporus tulipiferae*). *J Biochem.* 79, 5: 989-995
9. Miller, G. 1959. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for determination of Reducing Sugar. *Anal. Chem.* 31: 426-428.
10. Petzola-Welcke K. Schwikal, S. Dans 2014. Xylan derivatives & their application potential. *Carbohydr. Polym.* 100: 80-88.
11. Price N. C. 1985. The determination of K_m values from *Lineweaver-Burk Plots*. *Biochemical Education* 13, 2: 81

Доц. д-р Надка Бакалова
БТУ "Проф. д-р Асен Златаров"
Медицински колеж, катедра Фармация
Бургас
e-mail: nbakalova44@gmail.com



КСИЛАНАЗИ ОТ *ASPERGILLUS AWAMORI*: КАТАЛИТИЧНИ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗЪМ

Надка Бакалова, Светла Петрова, Димитър Колев

ASPERGILLUS AWAMORI XYLANASES: CATALYTIC PROPERTIES AND MECHANISM

Nadka Bakalova, Svetla Petrova, Dimitar Kolev

ABSTRACT: Two xylanases (1,4-D-xylan xylanohydrolase; EC 3.2.1.8) isolated from the culture broth of *Aspergillus awamori* K -1 in our previously investigations with relative molecular masses (M_r) of 23 kDa and 27 kDa and isoelectric points (pI s) of 3.45 and 3.75, respectively were investigated. The optimum pH and temperature values were 4.7 and 45 °C for xylanase II (Xyl II) and 3.0 and 50 °C for xylanase III (Xyl III). As glycoproteins, the purified enzymes had 12.1% (Xyl II) and 1.58% (Xyl III) carbohydrate contents. Two endoxylanases exhibited typical Michaelis-Menten kinetics with K_m and V values of 3.57 mg.ml⁻¹ and 33 μ M.min⁻¹.ml⁻¹ for Xyl III and 2.56 mg.ml⁻¹ and 714 μ M.min⁻¹.ml⁻¹ for Xyl II. The pattern of hydrolysis products of various xylans demonstrated that the purified enzymes may be classified as endo-1,4- β -xylanases (1,4- β -D-xylanohydrolase, EC 3.2.1.8) and belong to family 11(G).

Keywords: endoxylanase, *Aspergillus awamori*, mesophylic fungi, xylan degradation, family 11(G) xylanases

Въведение

β -1,4- D- ксиланите са хетерогенни полизахариди и структурен компонент на растителните клетъчни стени. Хидролизата на тяхната гликозидна връзка, съдържаща β -1,4- свързани D-ксилопиранозилни остатъци, се катализира от β -1,4- D –ксилаза (1,4 - β - D- ксилан ксиланохидролаза, ЕК 3.2.1.8) и ксилозидази (1,4- β - D- ксилан-ксило-хидролаза, ЕК 3.2.1.37). Ксилазите катализируют хидролизата на вътрешните ксилозидни връзки на веригата, а ксилозидазите катализируют освобождаването на ксилозилни остатъци от крайните връзки на ксило-олигозахаридите. Ксилазите са класифицирани в две различни семейства - гликозилхидролази: сем.F (сем.10) и сем.G(сем.11). И двете семейства използват един и същ двоен механизъм за хидролиза на ксилозидните връзки. Комплекс от ензими са включени в хидролизата на всеки един компонент на лигноцелулозните материали (Collins,T,2005).

Целта на настоящата работа е да се проследи влиянието на някои фактори върху хидролизата на ксилан, катализирана от ксиланазата, както и изследване крайните реакционни продукти с цел изясняване механизма на

действие на хомогенни ксилази от *Aspergillus awamori*.

Материали и методи

Като субстрат за определяне на ксиланазната активност бе използван неразтворим ксилан от иглолистна дървесина (larch sawdust) на фирмата Koch - Light (England). Субстратният разтвор бе приготвен след разтваряне на ксилана в 0.5N натриева основа и последващо довеждане на pH до 4.0 с 0.5 N солна киселина. За изследване крайните реакционни продукти бяха използвани следните субстрати: ксилан от овесени люспи (oat spelt) и от брезова дървесина (birch wood) от фирмата Sigma (Germany); ксилан от брезова дървесина (birch wood- Roth) от фирмата ROTEC (England) и ксилан от иглолистна дървесина (larch sawdust) от фирма Koch-Light (England). За определяне на субстратната специфичност бяха използвани следните субстрати: 4-О-метилглюкуроноксиан, инулин, манан, галактоманан (locust bean), лихенин, ламинарин арабан, нишесте, натрива карбоксиметил целулоза от фирмата Sigma(Germany) и съответните o(p) –нитрофенил- β (D)- глюко-;ксило-;мано-; галакто- и

др. пиранозиди от фирмата Koch-Light (England).

Ксиланазната активност бе определена чрез инкубация на 0.25 ml подходящо разреден ензимен разтвор с 0.25 ml 1% субстратен разтвор и 0.5 ml 0.1 M ацетатен буфер с pH 4.0 при 40°C за определен период от време. Освободените редуциращи захари бяха определени чрез арсеномолибдатния метод на Somogyi-Nelson (Somogyi, M. 1952, Nelson, N. 1944) или чрез динитросалици-ловия метод на Miller (Miller, 1960). Една ензимна единица бе дефинирана като количеството ензим, катализиращо освобождаването на 1 μmol редуциращи захари (еквивалент ксилоза) за 1 min при условията на определението. β -ксилозидазната активност бе определена чрез измерване количеството на р-нитрофенола, освободен от синтетичния субстрат р-нитрофенил- β -D-ксилопиранозид под каталитичното действие на ензима. Инкубационната смес съдържа 0.2 ml подходящо разреден ензимен разтвор, 0.2 ml 0.014M субстратен разтвор, разреден в ацетатен буфер с pH 4.0. Инкубацията бе при 40°C за 60 min. Абсорбцията бе измерена при $\lambda=400$ nm. Една ензимна единица бе дефинирана като μmol р-нитрофенол, освободен за 1min при условията на определението. Белтъчното съдържание бе определено по метода на Lowry (Lowry, 1951). Субстратната специфичност на хомогенните ксиланази бе определена, използвайки следните субстрати: ксилани от различни източници, инулин, манан, галактоманан, ламинатин, арабан, нишете, Натриева-КМЦ (натриева карбокси-метилцелулоза) в концентрация 1%. Ксилани (oat spelt, birch wood и larch sawdust) с различни концентрации (0.5– 10.0 mg/ml) бяха инкубирани с подходящо разредени разтвори на хомогенните ензими при стандартни условия. Михаелисовите параметри K_m и V_{max} бяха определени от линейното уравнение на Lineweaver-Burk (Price, N. 1985).

Получени резултати

В предишни наши изследвания в лабораторни условия бе получен поли-ензимен препарат от мезофилен щам *Aspergillus awamori*. С помощта на ефективна и лесно изпълнима схема на пречистване бяха получени две молекулно-хомогенни ксила-нази (Bakalova, N. 2002), охарактеризирани ензимологично и

електрофоретично. При SDS-PAGE и IEF ензимите мигрираха като единични ивици, което показва, че те са мономерни белтъци (потвърдено и с определяне на N-крайни аминокиселини). Предишните ни изследвания показаха, че молекулно-хомогенните ксила-нази притежават ниски молекулни маси (23kDa и 27 kDa) и близки pI_s в киселата област (3.45 и 3.75). При настоящото изследване влиянието на pH върху скоростта на катализираната от ензимите реакция, бяха установени съществени различия - pH оптимумите бяха 4.7 за KcII и 3.0 за KcIII. Обикновено при мезофилните щамове са характерни стойности на pH оптимуми в интервал от 4.0 – 6.0. В литературата са известни единични случаи на ензими с ниски стойности на pH, което прави тази ксиланаза (KcIII) особено ценна (действие в кисела среда - pH 3.0). Krengel и съав. (Krengel, U., 1996) от направените изследвания върху третичната структура на Ксиланаза 1 от *Aspergillus niger* изказва предположение, че ключова роля в двойно-измествания механизъм играе аспарагиновата киселина, която е в обкръжението на OH група от глутаминовата киселина (в активния център). При ксиланазите с по-висок pH оптимум тази киселина е заместена с аспарагин. Вероятно на това се дължи и рязкото понижение на активността при действието на СМС-(карбодиимид) – модифициращ реагент за карбоксилни групи при KcIII (Bakalova, 2009), която е с pH оптимум 3.0. При pH 6.0, при което се извършва реакцията на модифициране само ограничен брой карбоксилни групи са протонирани. При KcIII при това pH COOH-групи, както на глутаминовата киселина, така и на аспарагиновата киселина не могат да участват в катализата и вероятно с фенолни групи (аминокиселини от обкръжението) се модифицират от СМС (Bakalova, N., 2009). Характеристиката на ензимите включва определяне на кинетични параметри като: K_m , V_{max} , k_{cat} . Изследваните молекулно-хомогенни ксиланази показаха ниски стойности на K_m , което говори за високия афинитет към използваните субстрати. В литературата са известни стойности в границите от 0.9 до 40.9 $\text{mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ за K_m и 0.106 до 6300 $\mu\text{M} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{ml}^{-1}$ за V_{max} (Beg, Q., K., et al, 2001). Стойностите на k_{cat} за KcIII (817.20 s^{-1}) при субстрат ксилан от брезава дървесина показват потенциалните възможности на ензима да оперира при висока

скорост за единица време и възможността за приложението ѝ в практиката.(Таблица 1).

Таблица 1. Кинетични константи на молекулно-хомогенни ксиланази

Ензими		
Кин.параметри	KcII	K cIII
V ($\mu\text{M}.\text{min}^{-1}.\text{ml}^{-1}$)	33	714
Km($\text{mg}.\text{ml}^{-1}$)	3.57	2.56
k _{cat} (s^{-1})	31.72	817.20
k _{cat} /Km($\text{ml}.\text{mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$)	8.89	319.20

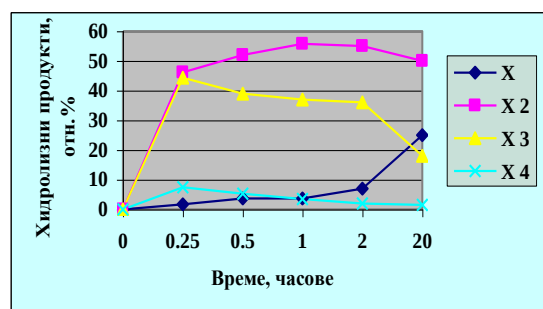
Изследвана бе субстратната специфичност на молекулно-хомогенните ксиланази. Някои ензими притежават широка специфичност, като проявяват висока вторична такава. Т.н. субстратна cross- специ-фичност е характерна за много ензими, разграждащи лигно-целулози, като целулази и хемицелулази (Hu,J. 2011). Специфични ксиланази се продуцират, когато микроорганизма се култивира на среда, съдържаща ксилан, докато целулази се продуцират заедно с ксиланази когато средата съдържа целулоза. На таблица 2 са представени получените резултати. Ензимите показаха приблизително еднакво високи активности спрямо всички видове ксилани, но не бяха активни спрямо авицел и карбоксиметил целулоза.

Таблица 2.Субстратна специфичност на молекулно-хомогенни ксиланази

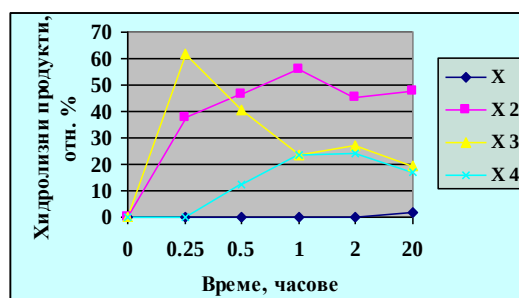
Субстрати ксилани	Отн.активност Кс II (%)	Отн.активност Кс III (%)
Иглолистна дървесина	100	100
Брезова Дървесина	164	122
Овесени Люспи	97	84
4-О-метил-глюкуроно-ксилан	55	49
RBB-ксилан	76	72

Ензимите не проявяват активност спрямо следните субстрати: арабан,манан, галактоманан,инулин, натриева –КМЦ, нишесте, лихенин, ламинарин, както и към различните видове (о/р)-нитрофенилглюко-, ксило-, манопиранозиди. Ксиланазите бяха активни и спрямо оцветен ксилан (RBB-ксилан), който е

специфичен субстрат за гликанази с ендомеханизъм на действие. Ковалентно свързаното багрило присъства като стерична бариера за по-нататъшното действие на екзоензимите. Последните не могат да освободят къси фрагменти, съдържащи багрило от полизахаридната верига. Действието върху синтетични / 4-нитрофенилглюкопиранозиди/ е полезен критерий за причисляване на ксиланазите към сем.F или сем. G. Субстратите се хидролизират при агликоновата връзка от ксиланази, принадлежащи към сем.F. Изследваните от нас хомогенни ксиланази, както при ниски, така и при високи концентрации (40 – 100 mM) за 5–6 часа не освободиха 4-нитрофенол, което говори, че ензимите не принадлежат към сем. F , а към сем. G. С цел изясняване специфичността на действие (ендо или екзо) бе изследван процесът на ензимната хидролиза на два вида ксилани и ксилоолигозахариди (СП над 2) с хомогенните ксиланази.



Фиг.1. Относителен % на основните хидролизни продукти:Ензим-KcIII от *A.awamori*; субстрат –ксилан –oat spelts



Фиг.2. Относителен % на основните хидролизни продукти:Ензим-KcIII от *A.awamori*; субстрат –ксилан –oat spelts

Получените резултати показаха, че основните хидролизни продукти са ксилобиоза и ксилотриоза, т.е ензимите действат на вът-

решни връзки и съответно притежават ендоспецифичност на действие. Изчисленията са направени от площта на пиковете на HPLC – хроматограмите.

Известно е, че в ксиланазите въглехидратната компонента играе важна роля при стабилизирането на ензим-белтъчната структура, като оказва влияние върху активността и термостабилността. Получените от нас молекулно-хомогенни ксиланози от мезофилния щам са гликозилирани със съдържание на въглехидрати : Кс II- 12.1%; Кс III- 1.58% .

Заклучение

Установено бе, че по своята специфичност на действие молекулно-хомогенните ксиланози от *Aspergillus awamori* са ендоензими, доказано с действието върху оцветен субстрат RBB-ксилан и посредством крайните реакционни продукти. Ксилобиоза и ксилотриоза, както и ксилоолигозахариди със СП над 3, са основните реакционни продукти. Ензимите принадлежат към сем. 11/G, за което говорят ниските молекулни маси (под 30 kDa) и каталитичните им свойства (при каталитичното действие на тези ензими върху 4-О-метилглюкороноксиан не се освобождава алдотетрауронова киселина, която е характерна за сем. 10/F). Ксиланазите от мезофилния щам са от изключенията в това семейство (клас), тъй като притежават ниски pI_s (Кс II- 3.45; Кс III- 3.75) .

Литература

1. Bakalova, S.Petrova, A.Atev, D.Kolev .2002. Purification and properties of two xylanases from *Aspergillus awamori* K-1, *Biotechnol. & Biotechnol Eq.*, 1, 16, 91-96.
2. Beg,Q.,K.,M.Kapoor,L.Mahajan.2001 Microbial xylanases and their industrial applications

.A review.*Appl. Microb.anaBiotechnology*.56,3-4,326-337.

3. Bakalova N., S.Petrova, D.Kolev. 2009. Ca-talytically Important Amino Acid Residues in Endoxylanases from a strain *Aspergillus awamori* K-1. *Biotehnol.&Biotechnol Equip* special issue, 23, 2:639-642.

4. Collins,T., C. Gerday, G. Feller.2005. Xylanases, xylanase families and extremophilic xylanases. *FEMS Microbiology Reviews*, 29, 3–23.

5. Hu J.,V.Arantes,J.N. Saddler.2011.The enhance of enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates by addition of accessory enzyme such as xylanase: is it an additivie or synergistic effect? *Biotec-hnol.Biofuels*, oct.5,4:36.

6. Krengel, U., B.W. Dijistra.1996.Threedimen-sional structure of Endo-1 4-beta-xylanase from *Aspergillus nige*. *J.Mol. Biol.*, 263, 70 – 78

7. Lowry, O., Rosebrough,A.,et al. 1951. Protein measurement with the Folin fenil reagent. *J Biol.Chem.*, 193: 265-275.

8. Miller,G. 1959. Use of Dinitrosalicylic Acid Reagent for determination of Reducing Sugar. *Anal. Chem.*,31: 426-428.

9. Nelson, N. 1944. A photometric adaptation of the Somogyi method for the determination of glucose.*J. Biol. Chem.*, 153, 375 - 380.

10. Price N.C. 1985. The determination of Km values from Lineweaver-Burk Plots.*Biochemical Education* 13(2),81

11. Somogyi, M. 1952. Notes of Sugar Determination.*J.Biol.Chem.*, 195, 19 – 23

Доц.д-р Надка Бакалова
 БТУ”Проф.д-р Асен Златаров”
 Медицински колеж, катедра Фармация
 Бургас
 e-mail: nbakalova44@gmail.com



РАЗРАБОТКА ИНФОРМАЦИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ ГРАФИЧЕСКОГО ОТОБРАЖЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛЕНТОЧНЫХ КОНВЕЙЕРОВ ПРИ ИХ ПРОЕКТИРОВАНИИ

Николай Киктев

DEVELOPMENT OF INFORMATION SUBSYSTEM OF GRAPHICAL DISPLAY OF BELT CONVEYOR CHARACTERISTICS IN THEIR DESIGN

Nikollay Kiktev

ABSTRACT: *The approach to the creation of an information subsystem of the graphical display characteristics of belt conveyors, in particular the length of the conveyor from the angle of installation and performance. Problem statement is made calculation of performance as an integral part of the overall design process of belt conveyors, the choice of software to solve this problem. The main provisions for the design of conveyors developed in the 70-ies-90-ies, they contain the method of calculation and a large amount of background information, summarized in tables and graphs. The objective of this research work is the creation of a modern informational system that contains graphical information is a family of graphs and drawings of each type of conveyor, determining the values of characteristics for interactive charts, linking databases, and external graphics applications.*

Keywords: Belt conveyors, characteristics, engineering, information technology, subsystem, database, computer graphics

Введение

При проектировании ленточных конвейеров оптимальные параметры устанавливаются многократными пересчетами, вызванными изменением хотя бы одного из исходных данных. Задача определения оптимальных параметров конвейерной установки связана с большим объемом расчетных работ, время выполнения которых может быть сокращено применением компьютеризированных систем.

Проведенный анализ технического уровня конвейеров, эксплуатируемых в угольных шахтах, мест и причин возникновения пожаров в горных выработках, оборудованных ленточными конвейерами, свидетельствует, что преобладающее число пожаров происходило на приводных станциях. Основной причиной пожара было трение, которое во многом обусловлено характеристиками применяемых приводов, что и должно быть предметом дополнительного исследования.

Исследование и анализ схем и конструкций подземных ленточных конвейеров позволили выделить основные задачи проектирования и определить необходимость их решения по единой расчетной схеме, возможной для реализации на ЭВМ с применением со-

временных объектно-ориентированных языков программирования.

В результате разработана методика расчета тяговых параметров анализа натяжений в характерных точках ленты в режиме загрузки - отгрузки подземных ленточных конвейеров с применением ЭВМ при решении различных задач проектирования для всех типов конвейеров.

Одним из важнейших этапов при расчете и проектировании ленточных конвейеров является исследование возможности усиления противоаварийной устойчивости узлов ленточных конвейеров. Поэтому задача разработки алгоритма исследования возможности усиления противоаварийной устойчивости узлов ленточных конвейеров и реализация его на современном алгоритмическом языке программирования Delphi является актуальной.

Материалы и методы

Исследования проведены на основе существующей методики проектирования ленточных конвейеров, разработанной в институте горного дела им. А.А.Скочинского и изложенной в [1]. Информационную подсистему система построена в СУБД Access, интерфейс

и обработка данных разработаны в среде Embarcadero (CodeGear) RAD Studio 2010 Architect на объектно-ориентированном языке Delphi, проекции конвейеров - в КОМПАС 3D v. 14, графики зависимостей - в пакете Graph.

Постановка проблемы

Методика исследования возможности усиления противоаварийной устойчивости узлов ленточных конвейеров, на основе которой будем разрабатывать алгоритмы и программное обеспечение, приведена в [1]. Аналогичные исследования по данной теме, опубликованы в работах [2, 4, 5]. Методика расчета характеристик конвейеров с помощью ЭЦВМ разработана в 80-е годы, но для использования на компьютерах старого поколения [3]. Задача, которая решается в данной статье, является частью общей работы по созданию системы автоматизированного проектирования конвейеров [1, 7]. В рамках этой работы, в частности, разработана методика системы отображения процесса автоматизации участкового конвейерного транспорта [6].

Анализ литературных данных

Существует много исследований, посвященных автоматизированному проектированию конвейеров для различных отраслей производства. В статье [8] описывается разработанный программный комплекс, предназначенный для расчета тепловых параметров минераловатных ковров, технология производства которых включает ленточные конвейеры. Комплекс включает программы, написанные на языке программирования C#. Программы содержат расчет коэффициентов, зависящих от параметров технологического процесса, входных свойств объекта. С учетом коэффициентов определяют значения результирующих функций. Программы позволяют решать интерполяционные и адаптационные задачи технологического моделирования, а также оптимизировать режимы тепловой обработки технологического объекта. Статья [9] посвящена применению метода конечных элементов на основе численного моделирования напряженно-деформированного состояния конвейерных лент. При проектировании конвейеров применено математическое моделирование методом конечных элементов,

которое заключается в том, что становится возможным с гораздо меньшей трудоёмкостью и более низкой стоимостью проверить степень влияния каждого параметра, который входит в решение при разработке конвейера и помочь изменить те входные параметры, где степень влияния является крупнейшим. В статье [10] речь идет о автоматизированное проектирование ленточных конвейеров за помощью на основе коммерческих CAD-системы и экспертных систем. Для проверки качества разработанной конвейерной линии выполняется анализ, используя программное обеспечение для анализа "Ansys-V11".

Результаты

Проверка отобранных типов конвейеров по допустимой не производится по заводским характеристикам конвейеров. Каждый тип конвейера имеет свои индивидуальные характеристики, которые приведены в приложении I [2].

Характеристики связывают три параметра конвейера: техническую производительность, длину и угол наклона става.

Установление допустимой длины конвейера ($L_{к доп}$) осуществляется для каждого типа конвейера по своим характеристикам. Для этого на характеристике находится кривая с технической производительностью, равной эксплуатационной производительности Q . По этой кривой в соответствии с известным значением угла наклона β устанавливается допустимая длина $L_{к доп}$. Если заводские характеристики не содержат данных для соответствующей производительности, допустима интерполяция по близким данным.

Установленные допустимые длины для каждого типа конвейера сравниваются с длиной конвейеризируемой выработки $L_в$. Конвейеры, у которых $L_{к доп} \geq L_в$ могут быть приняты к установке.

В случае, когда все отобранные типы конвейеров имеют $L_{к доп} < L_в$ необходимо либо принять по табл. 2.7 [2] следующее сочетание параметров B и $V_к$, обеспечивающее необходимую приемную способность (или большую), и затем произвести проверку этого конвейера по допустимой длине, либо предусмотреть установку в выработку последовательно двух конвейеров ($L_{к1}+L_{к2}=L_в$).

В последнем случае в соответствии с конкретными горнотехническими условиями необходимо разделить выработку на два

участка (не обязательно равных), для большего из них (например $L_{кл}$) установить по формуле (2.1) [2] или (2.2) [2] новую эксплуатационную производительность и вторично произвести выбор типа конвейера по вышеизложенной методике.

Если при втором пересчете не удастся подобрать конвейер нужной длины, необходимо еще раз уменьшить предполагаемую длину конвейера L_k и произвести полный выбор конвейера для новых условий.

Установку в одной выработке последовательно более трех конвейеров допускать не рекомендуется. Рекомендуется в одной выработке последовательно устанавливать конвейеры одного типа.

Разработанная информационная подсистема является составной частью системы автоматизированного проектирования кон-

вейеров. Характерной особенностью процесса проектирования ленточного конвейера является необходимость рассмотрения большого количества их типов и типоразмеров применительно к конкретным условиям заказчика. База данных содержит поля с наименованием конвейера и описания его характеристик, также к каждой записи в базе данных подключается изображения проекции данного конвейера и интерактивный график семейства зависимостей длины конвейера L (м) от угла наклона β (градусы) и производительности Q (тонн в час). Для построения графиков вводятся точки из справочной информации [1] в математический пакет Graph, после чего они обрабатываются аппроксимирующей функцией и отображаются в окне формы интерфейса (рис. 1).

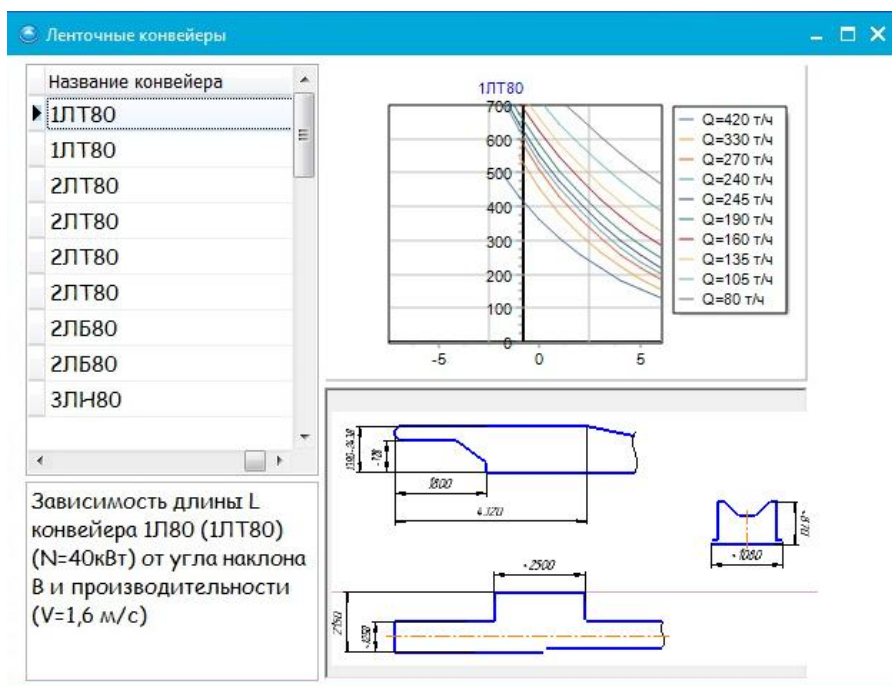


Рис. 1. Вид интерфейса информационной подсистемы

Выводы

Предложенная методика создания информационных подсистем проектирования ленточных конвейеров, в частности, графического отображения характеристик и чертежей различных видов конвейеров, может быть использована при автоматизации проектирования узлов машиностроения в любых отраслях.

Литература

1. Исследование конструкции шахтных ленточных конвейеров с точки зрения безопасности эксплуатации узлов и разработка требований к проектированию. Отчет по НИР [Текст] // Донецк, Донгипроуглемаш, 1996. – 90с.

2. Основные положения по проектированию и эксплуатации угольных шахт. Первая редакция [Текст] // М., ИГД им.А.Скочинского, 1975. – 268 с.
 3. Определение тяговых параметров подземных ленточных конвейеров с применением ЭЦВМ [Текст] // Донецк, Донгипроуглемаш, 1982. – 54 с.
 4. Овсянников, Ю. А. Автоматизация подземного оборудования [Текст] / Ю. А. Овсянников, А. А. Кораблев // М., Недра, 1986. – 287 с.
 5. Конвейеры ленточные шахтные. Методика расчета [Текст] // М., МУП СССР, 1980. – 72 с.
 6. Киктев, Н. А. Методика системы отображения процесса автоматизации участкового конвейерного транспорта [Текст] / Н.А.Киктев, Я.А.Савицкая, Н.И.Чичикало // Энергетика і автоматика. – 2014. - № 1, 2014. – 9 с.
 7. Аверченков, В.И. Конвейеры с подвесной лентой [Текст] // В.И.Аверченков, С.В.Давыдов, В.П.Дунаев, В.Н.Ивченко / М., Флинта, 2011. – 256 с.
 8. Жуков, А.Д. Расчет параметров тепловой обработки минераловатных изделий с применением [Текст] / А.Д. Жуков, Т.В. Смирнова, А.О. Химич, А.О. Еременко, Н.А. Копылов // Строительство: наука и образование, 2013. - № 1. -С.1-4.
 9. Maras, M. Application of the method finite elements by numerical modeling stress-strain state in conveyor belts / Maras Michal, Hatala Jozef, Marasová Daniela // Acta Montanistica Slovaca, 1997. - Vol 2, Iss 2. - Pp 101-108.
 10. Bhoyar, R. K. Design Consideration Of Adjustable Height And Radial Belt Conveyor System / R.K.Bhoyar, Dr. C.C.Handa // International Journal of Engineering Trends and Technology, 2013. - Vol 4, Iss 10. - Pp 4377-4382.
-

Николай Киктев
Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины
Катедра автоматики и робототехнических систем им. академика И.И.Мартыненко
ул. Героев Оборона, 15, 03041, Киев, Украина
e-mail: nkiktev@ukr.net



ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИЯ РИСК В ИНСТАЛАЦИЯ ЗА РЕГЕНЕРАЦИЯ НА ОТРАБОТЕНА СЯРНА КИСЕЛИНА В „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС” АД ПО МЕТОДА МОЗАР

Петранка Пипева, Пламена Атанасова, Сабина Недкова, Борислав Караиванов

STUDY OF TECHNOLOGICAL RISK INSTALLATION AND REGENERATION OF SPENT SULFURIC ACID IN „LUKOIL REFINERY BURGAS” IN THE METHOD MOZAR

Petranka Pipeva, Plamena Atanasova, Sabina Nedkova, Borislav Karaivanov

ABSTRACT: Protection of life and human health as well as the environmental protection is a major task of the society and the state. Therefore, a primary objective of any enterprise or company is the reduction of industrial accidents, elimination of conditions conducive to the emergence of technological risk and planning and execution of effective action for risk's minimization and management. The purpose of this work is to study the technological risks in the plant for regeneration of spent sulfuric acid in „Lukoil Refinery Burgas” in method MOZAR and on this basis to develop appropriate measures for its minimization and management. Method MOZAR is a systematic approach for identifying, analyzing and management of technological risks. Using it was proved that a large proportion of risks are falling within the unacceptable zone in the diagrams Severity /Probability. An quantitative assessment of the technological risk was developed by defining its elements. The tree of failures was built. There are 20 technological and organizational barriers proposed to minimize and manage the technological risk.

Keywords: risk assessment, scenario, barriers, tree of events

Нормативната уредба в Република България [1, 2] изисква да се провежда систематично изследване на всички аспекти на човешката дейност, които могат да предизвикват увреждания при работа, да се идентифицират опасностите и да бъдат отстранени, а ако това е невъзможно да се предвидят предпазни или защитни мерки за контролиране и управление на риска. Поради рисковия характер на нефтохимическата промишленост нараства потребността да се прави анализ на сигурността за живота и здравето на хората и опазване чистотата на околната среда.

След аварията в Севезо в страните от ЕС и САЩ се въвежда, като държавно изискване изследването на рисковете, формулирано в Директива №82/501 ЕЕС, известна като директивата „СЕВЕЗО” [3]. Ефективното прилагане на това държавно изискване налага необходимостта от определяне на рисковете във всички потенциално опасни обекти в промишлеността.

Настоящата работа представлява един опит да се направи идентификация и анализ на технологичния риск в инсталация за регенерация на отработена сярна киселина в

„Лукойл Нефтохим Бургас” АД по метода Мозар, който по същество е един системен подход при идентифицирането, анализа и управлението на рисковете [4].

За тази цел бе необходимо да се решат следните по-важни задачи:

1. Да се идентифицират потенциалните източници на опасност, водещи до нежелани инциденти на инсталацията за регенерация на отработена сярна киселина.

2. Въз основа на разработени сценарии на най-вероятните аварии и Дървото на събитията да бъдат набелязани мерки за минимизиране и управление на риска.

При разработване на настоящата работа е ползван *френския и белгийския опит за оценка на риска по проект TEMPUS JEP 02154/94 и проект PHARE BG 9301/03/02.*

Инсталацията за регенерация на отработена сярна киселина (ПОК) е въведена в експлоатация на 31.08.2009 г. с проектна производителност 2650 кг/час в качеството на 98 % тегл. H_2SO_4 (свежа киселина) и 750 кг/час в качеството на 94 % тегл. H_2SO_4 (киселина за продажба). Лицензатор на инсталацията е датската фирма HALDOR TOPSOE A/S.

Инсталацията е предназначена да обработва отработената сярна киселина от инсталация Сярно-кисело алкилиране на производство „Компоненти за автомобилни бензини“.

За да проведем изследването по метода МОЗАР ние разглеждаме инсталацията за регенерация на сярна киселина като един комплекс, образуван от подсистеми (хора и материална част), които си взаимодействат както помежду си, така и с околната среда. Следователно най-напред е необходимо инсталацията да се дезинтегрира на подсистеми, диференцирани по структурен и функционален признак.

ПС №1

Помпи P-24 A/B от инсталация СКА + клапан позиция FV-106 + въздух за разпръскване + горивен газ + клапан позиция FV-110 + сепаратор за кисела вода B-201 + помпа P-209 + H₂S + горивна камера за отработена сярна киселина H-201 + горещ въздух + клапан позиция FV-117.

ПС №2

Котел-утилизатор E-201 + парен барабан B-202 + помпа P-201 A/B + клапан позиция FV-113 + съд за фосфатен разтвор МБ-201 + електростатичен прахоуловител А-201 + газоохладител E-204 + клапан позиция KV-228 + тръбопровод.

ПС №3

Реактор за SO₂ R-201 + клапан позиция TV-206B + клапан позиция TV-206A + SO₂ + хладник за първо междуслонно пространство E-202 + хладник за второ междуслонно пространство E-203 + SO₃ + клапан позиция TV-209A + клапан позиция TV-209B + газоохладител E-204 + тръбопроводи.

ПС №4

Въздушен филтър X-202 + заглушител X-203 + клапан позиция HV-316 + клапан позиция TV-313 + въздуходувка за охлаждащ въздух K-1 + кондензатор E-205 + въздуходувка за горещ въздух K-2 + тръбопроводи.

ПС №5

Съд за свежа H₂SO₄ B-205 + помпа P-202 A + помпа P-202 B + съд за стокова H₂SO₄ B-206 + помпа P-203A + помпа P-203B + клапан позиция LV-331 + резервоар ТК-02 + 98% H₂SO₄ + резервоар ТК-05 + тръбопроводи.

ПС №6

Охладителна колона F-201 + скрубър F-202 + клапан позиция HV-450 + филтър за мъгла от киселина X-204 + въздуходувка за принудителна тяга K-3 + комин X-206 + резервоар за 50 % H₂O₂ X-205 + помпа P-205 A + помпа P-

206B + помпа P-206A/B + клапан позиция TV-468 + клапан позиция PCV-411 + тръбопроводи.

Опасностите могат да бъдат: механични, химични, електрически, причинени от пожар или свързани с околната среда /мълния, замръзване и т.н./.

За всяка подсистема ние съставихме списъци на всички източници на опасност при нормално функциониране или при повреди (изтичане, износена апаратура и др.).

В качеството на хипотеза ние допускаме, че няма биологична опасност и няма вероятност от вирусно или бактериално замърсяване. По същия начин са елиминирани и всички възможности за йонизирано облъчване.

Оценката на опасностите се извършва чрез Мрежа 1 на МОЗАР. Съставената мрежа на опасностите в подсистемите е представена в Таблица 1 и отразява взаимовръзката между отделните видове опасности, средата в която се проявяват в нормална и в деградирала дейност.

Таблица 1 Мрежа на опасностите в подсистема № 2

Опасност	Нормална дейност	Деградирала дейност	Коментар
A ₁		X	Апарати под налягане
A ₂		X	Корозия по тръбопроводи, уплътнения, гарнитури
A ₃	X	X	Счуване на вал, избиране на торцево уплътнение, скъсване на предавка
A ₄		X	Блокиране на регулиращ клапан или кран
A ₇	X	X	Падане на човек от високо
A ₉	X	X	Шум от работещи апарати
B ₂		X	Взривна смес с въздуха
B ₃		X	Пари на SO ₂
B ₄		X	Пари на SO ₂
C ₁	X	X	Работа на помпи
C ₂	X	X	Статично електричество
D		X	Пожар
G ₁		X	Неспазване на инструкциите
G ₂		X	Атентат
H		X	Летящи парчета от друго производство, земетресение, наводнения

Нежеланите инциденти, отнасящи се до инсталация за регенерация на отработена сярна киселина в „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД са свързани главно с:

- изхвърляне на H_2SO_4 , H_2S , SO_2 и SO_3 в атмосферата;
- различни видове механични наранявания;
- поражения от електрически ток;
- изгаряне с пара;
- отравяне;
- пожар ;
- взрив;
- смърт.

Мрежата на нежелателните инциденти е представена в Таблица 2 за Подсистема № 3. Тези въздействия върху човека, околната среда и материалната част не могат да бъдат всеобхватно предвидени в нашето изследване. Ето защо ще отделим най-представителните аварии, избрани според тяхната тежест и вероятност.

Таблица 2 Мрежа на нежеланите събития в Подсистема № 3

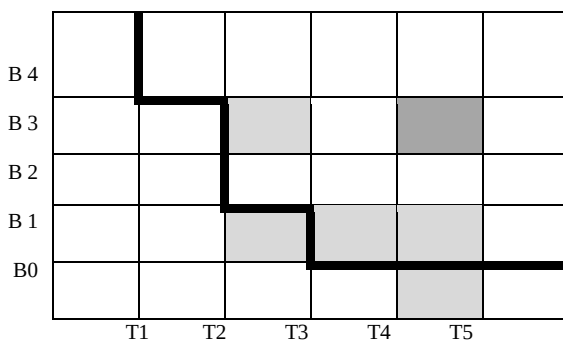
Вид опасност	Източник на опасност	Установяване на нежеланото събитие
A ₁ – реактор под налягане	Взрив, разкъсване	Изхвърляне на пари от SO_2 и SO_3 , летящи парчета
A ₂ – корозия	Пукнати, износени части	Изпускане на пари от SO_2 и SO_3
A ₃ – кранове	Блокиране на кранове, пропуск на уплътнение	Изпускане на пари от SO_2 и SO_3
A ₄ – вентили	Блокиране на вентили, механични повреди	Изпускане на пари от SO_2 и SO_3
A ₇ – човек – пробоотбиране	Падане при движение	Нараняване
A ₉ – помпи	Въртящи се механизми	Механични наранявания, шум
B ₃ – пари от SO_2 и SO_3	Токсичност	Отравяне, миризма
C ₁ – захранване на помпи	Електричество, късо съединение	Токов удар, смърт
C ₂ – статично електричество	Нарушена целостта на заземителния контур	Пожар
D – реакция с въздуха	Източник на запалване	Взрив, пожар
G ₁ – лошо изпълнение на инструкциите	Лошо свързване, незатегнати вентили, лоша поддръжка на помпи и КИП оборудване	Изпускане на пари от SO_2 и SO_3 . Отравяне
G ₂ – атентат	Разрушаване на оборудването	Механични наранявания, пожар, взрив
H – земетресения, гръм, мълнии	Срутване на реактор, тръбопроводи	Механични наранявания, пожар, взрив, смърт

В нашето изследване използваме 6 степенната стълбица на Тежестта и 5 степенната стълбица на Вероятността за настъпване на нежелателния инцидент. Тук са свързани зависимостите тежест и вероятност при възникване на аварийна ситуация. Тя е напълно субективна и лична и прави възникналите събития *приемливи* или *неприемливи*.

Разделителната линия (границата) между неприемливите и приемливите събития е вариационна, тъй като тя е обект на договаряне между ръководството на инсталацията и рисковия мениджър. Тази линия се измества надясно, когато ръководителят е готов да поеме събития с по-голяма тежест или когато бариерите, поставени, за да предотвратят едно събитие изискват повече средства отколкото източника на опасност, за който тези бариери са предвидени, може да предостави чрез произведените продукти, т.е. рискът свързан с дейността, се явява незначителен в сравнение с изгодата, която тя носи.

Събитията са приемливи или неприемливи в зависимост от коя страна на рисковата линия попадат. Тази линия показва границата между приемливите и неприемливите рискови събития. Тя се определя след консултации с началника на инсталацията.

Диаграма 1 Подсистема №1



Мрежата на риска за подсистема № 1 е представена в Таблица 3. Видно е, че преобладаващата тежест на установеното събитие е от трета степен при вероятност за реализация от V₁ до V₂.

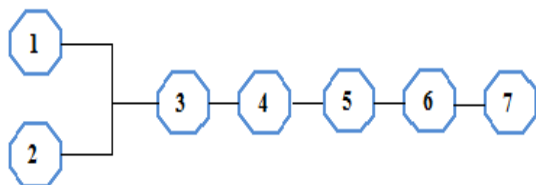
Таблица 3 Мрежа Тежест / Вероятност в Подсистема № 1

Източник на опасност	Установяване на събитията	Тежест / Вероятност
1. Корозия на подпорите на камерата и газовия сепаратор за H ₂ S	Разрушаване цялостта на горивната камера и сепаратор	T ₅ / B ₀
2. Блокиране на крановете	Спиране подаването на горивния газ, отработената сярна киселина и H ₂ S	T ₃ / B ₁
3. Износване на гарнитурата на люка и уплътнения на сепаратора.	Поява на загазоване. Изхвърляне на пари от H ₂ S и теч от сярна киселина.	T ₃ / B ₂
4. Пробив на тръбопровод под налягане	Поява на загазоване и разлив, изхвърляне на пари от горивен газ, H ₂ S и теч от сярна киселина	T ₃ / B ₃
5. Електричество	Поражение от ел.ток	T ₃ / B ₂
6. Взривна смес в резултат на реакция с въздуха	Взрив, пожар, летящи парчета, загазоване с H ₂ S и горивен газ	T ₅ / B ₁
7. Блокиране на регулиращ клапан	Повишаване на температурата, налягането, ниво, разход	T ₃ / B ₁
8. Лошо спазване на инструкциите	Изпускане на газове в атмосферата, изгаряне, нараняване	T ₄ / B ₂

Сценариите, които разглеждаме са избрани след проведени разговори с персонала на инсталацията. За тях има данни, че са напълно възможни и вероятни в реална производствена ситуация.

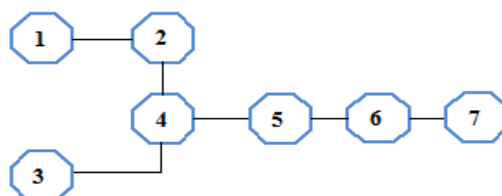
Сценарий № 1

1. Пропуск на горивен газ от клапан позиция FV-110.
2. Отсъствие на оператора от работното място.
3. Запалване на горивния газ.
4. Разрастване на пожара.
5. Неконтролируемо повишаване на температурата в горивната камера.
6. Повишаване на налягането в горивната камера.
7. Взрив на разширяващи се пари (BLEVE).



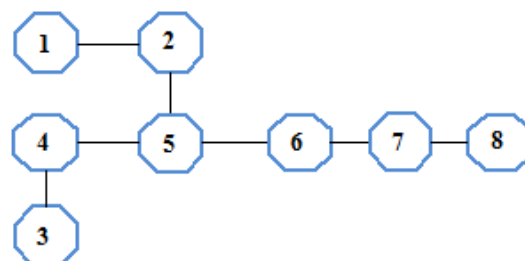
Сценарий № 2

1. Износено салниково уплътнение.
2. Неуплътнен работен вал на електрическата бъркалка на реактора.
3. Отсъствие на оператора от работното място.
4. Изпускане на пари от серен диоксид.
5. Изпускане на течен серен триоксид.
6. Токсично отравяне.
7. Изгаряне



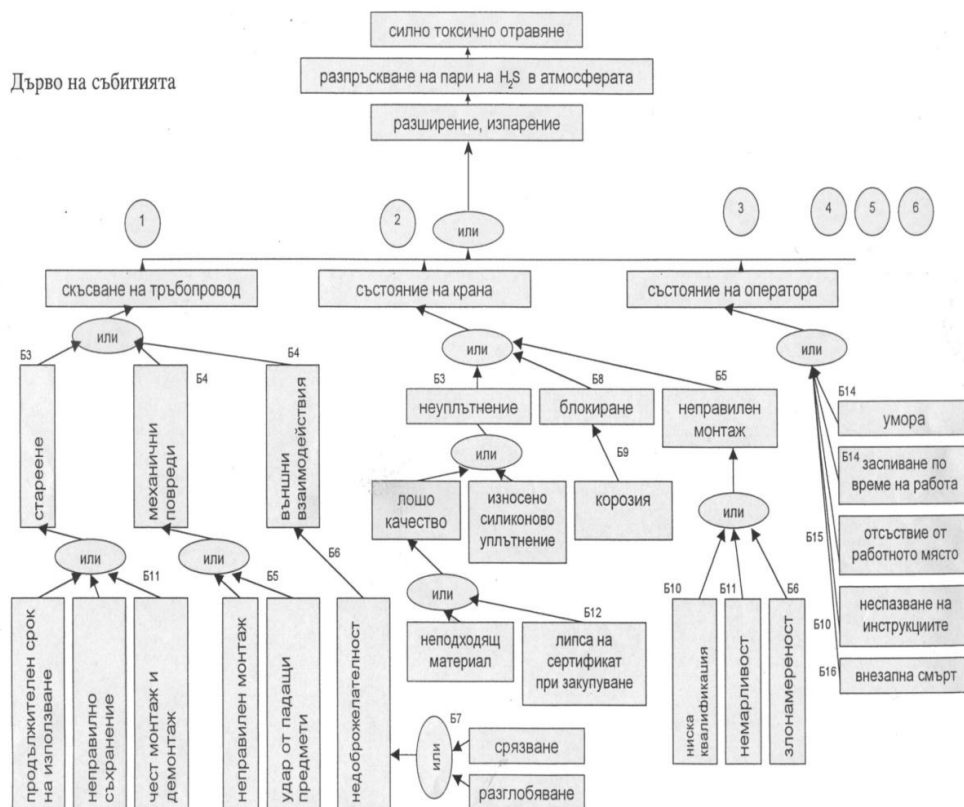
Сценарий № 3

1. Умора на оператора.
2. Понижено внимание.
3. Непоставяне на гарнитурата на люка на сепаратора.
4. Неуплътнен люк на сепаратора.
5. Пробив през люка.
6. Изпускане на гореща сярна киселина.
7. Токсично отравяне.
8. Изгаряне.



Дървото на събитията е графично, опростено представяне на логичните отношения /връзки/ между частичните разрушения в системата или между други нежелани случаи /събития/. Дървото на събитията е конструирано чрез дефиниране на главните събития – например експлозия, пожар, токсично изхвърляне и др. То се състои от клетки, свързани с така наречените „И” врати, показващи кои групи от случаи и условия трябва да бъдат представени незабавно, за да настъпи рисковото събитие и „ИЛИ” врати, показващи алтернативните пътища, по които рискът може да бъде причинен [5].

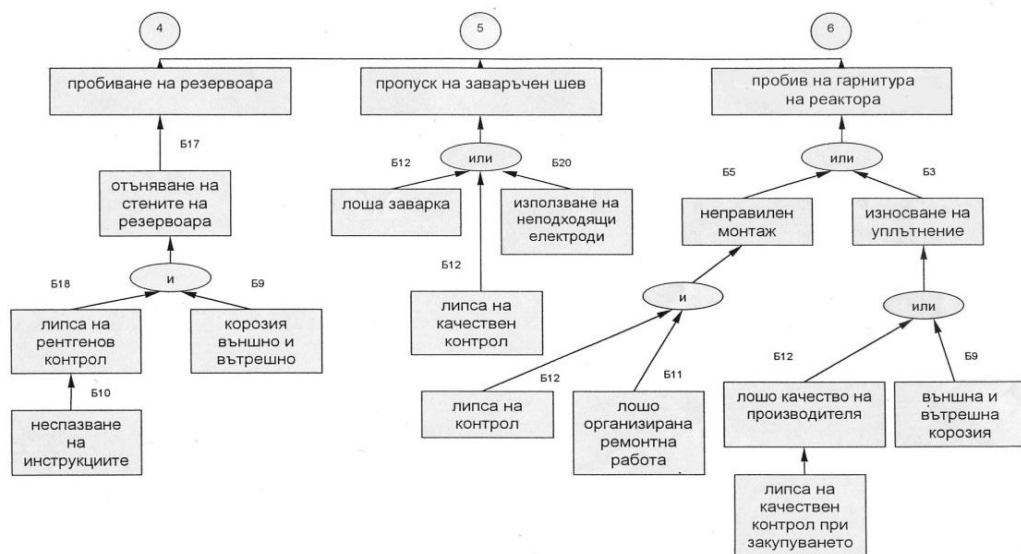
Дърво на събитията



Разработили сме Дърво на събитията за Сценарий № 2. На тази основа са предложени 20 функционални и организационни бариери, като съгласно изискванията тези бариери се поставят на входа на всяка врата „И” и

„ИЛИ”. За вратите „И” е достатъчна само една бариера. За вратите „ИЛИ” е необходима по една бариера за всеки вход.

Продължение на Дървото на събитията



Б₁ Да не се допуска изтичане на сярководород.

- известители на токсичен газ;
- включване на светлинни и звукови сигнализации.

Б₂ Да не се допуска скъсване на тръбопровод.

- задължителен (навременен) контрол на всички шлангове;
- ремонт;
- профилактика.

Б₃ Да не се допуска износване на или стареене на салниковото уплътнение.

- контрол;
- профилактика;
- подмяна.

Б₄ Да се предотвратят механични повреди.

- своевременно контрол;
- ремонт.

Б₅ Да не се допуска неправилен монтаж.

- провеждане на контрол след всяка монтажна дейност;
- предаване на извършената монтажна работа чрез приемно-предавателен протокол.

Б₆ Да се забрани достъпа на външни лица до инсталацията.

Б₇ Да се осъществява по-често наглеждане на тръбопроводите от дежурния оператор.

Б₈ Да не се допуска блокиране на крановете:

- контрол;
- профилактика;
- ремонт.

Б₉ Да се предотврати корозията:

- да се нанасят антикорозионни покрития;
- да се осигури редовен оглед.

Б₁₀ Да не се допуска неспазване на инструкциите:

- подобряване знанията и уменията на обслужващия персонал;
- периодически провеждане на опреснителни преквалификационни курсове.

Б₁₁ Да не се допуска немарливост от страна на обслужващия персонал:

- ежедневен инструктаж преди започване на работа.

Б₁₂ Да не се закупуват нискокачествени по-евтини материали:

- сертификат за качество;
- гаранции от страна на производителя.

Б₁₃ Да се контролира състоянието на оператора.

- задължително да присъства втори (помощен) човек на инсталацията;

Б₁₄ Да се осигурява краткотрайна почивка през определено време.

Б₁₅ Да се налагат парични санкции при констатиране на самоотлъчка от работното място.

Б₁₆ Да се провеждат задължителни профилактични прегледи на персонала на инсталацията.

Б₁₇ Да не се допуска нарушаване цялостта на резервоарите:

- периодичен рентгенов контрол;
- периодически изпитване на резервоара, съгласно инструкциите на контролно надзора за работа на съдове под налягане.

Б₁₈ Да се следи за отгняване стените на резервоарите:

- график за периодичен контрол;
- дебелометрия.

Б₁₉ Да се следи за качеството на заварките:

- задължителен контрол на заварките;
- повишаване квалификацията на електрожените.

Б₂₀ Да се използват подходящи заваръчни материали:

- регламент за използване на заваръчни материали;
- писмено разрешение за използване на типа електроди.

За всяка идентифицирана опасност се определят елементите на риска, които тя поражда [7]. Възприет е цифров израз за степенуване на вероятността, експозицията и тежестта на вредата и системата за относителна градация. Възприета е формула за дефиниране на риска (P) като величина, съставена от произведението на трите параметъра – вероятност (B), експозиция (E), последици (вредата) (Π):

$$P = B \times E \times \Pi \quad (1)$$

Таблица 4 Елементи на риска в подсистема №2

№ на опасността	Тежест (Т)	Вероятност (В)	Експозиция (Е)	Количествен риск (Т x В x Е)	Ниво на риска
A ₂	40	0,2	0,5	4,00	1
A ₃	7	0,5	1,0	3,50	1
A ₉	7	0,5	1,0	3,50	1
B ₃	15	3,0	2,0	90,00	3
C ₁	15	1,0	0,5	7,50	1
G ₁	15	1,0	1,0	15,00	1
G ₂	40	0,2	0,5	4,00	1
H	40	0,5	0,5	10,00	1

Изводи

Въз основа на проведеното изследване и анализа на получените резултати могат да бъдат направени следните изводи:

1. Идентифицирани и анализирани са основните опасностите в инсталацията за регенерация на отработена сярна киселина чрез системния метод МОЗАР, водещи до възникване на рискови ситуации.

2. Определени са главните нежелани инциденти, свързани с изхвърляне на сярна киселина, сярководород, серен диоксид и серен триоксид в атмосферата, различни видове механични наранявания, поражения от електрически ток, изгаряне с пара, отравяне, пожар, взрив и смърт.

3. Чрез диаграмата „Тежест – Вероятност” е определена неприемливата зона, в която попадат по-голяма част от нежеланите събития.

4. Разработени са три сценарии на възможни аварии. Построено е Дървото на събитията за Сценарий № 2.

5. Направена е количествена оценка на технологичните рискове чрез определяне на елементите на риска. Установено е, че преобладаващо е първо ниво на риска.

6. Предложени са технологичните и организационни бариери, водещи до неутрализиране и минимизиране на технологичните рискове в инсталация за регенерация на отработена сярна киселина.

Литература

1. Закон за здравословни и безопасни условия на труд, 2000 Д.В. бр. 64/4.08.

2. Наредба № 5 за реда, начина и периодичността на извършване на оценка на риска, 21.05. 2001 Д.В., бр.47.

3. Директива SEVEZO за контрол над рисковете от големи аварии поради опасни вещества, 9.12.1996.

4. Маршал, В. А., 1998, *Основные опасности химических производств*, Москва, Изд. Мир.

5. Дютюи, Н., Ж. Луве, 2003, *Основни понятия от теорията на логическите дървета*, Първа част.

6. Ценов, Ил., 2000, *Ръководство за управление и оценка на риска*, София, Ескарго-90.

Доц. д-р инж. Петранка Пипева
Ас. д-р инж. Пламена Атанасова
Ас. инж. Сабина Недкова
Инж. Борислав Караиванов
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”
Бургас
Катедра: „Основи на химичната технология”
Бургас, ул. „Проф. Якимов 1”

E-mail: pl.veleva@abv.bg



ИЗЧИСЛИТЕЛНА ОЦЕНКА НА ПРОЦЕСИТЕ НА ИЗПАРЕНИЕ ОТ ПОВЪРХНОСТТА НА АТАНАСОВСКО ЕЗЕРО

Радостин Куцаров, Иван Чобанов

COMPUTATIONAL EVALUATION OF EVAPORATION PROCESSES FROM SURFACE OF ATANASOVSKO LAKE

Radostin Kutsarov, Ivan Chobanov

ABSTRACT: *Atanasovsko Lake is a very important reserve from environmental perspective. In this article a computational evaluation of evaporation processes from surface of the lake is made. A computational algorithm is applied for this purpose which is grounded on the basic laws and equations of mass transfer theory. The obtained results show that the greatest amount of water is evaporated in March and August (64.2 mm), and the least in December (36.2 mm). The influence of wind speed on the amount of evaporated water was also studied. The obtained results are very precisely described by power function. The attempt to replace the power function by linear affords a convenient calculation formula with a very good accuracy. The results for Atanasovsko Lake are compared to literature data for evaporation from two lakes – Home Lake and Berryessa.*

Keywords: Atanasovsko lake, mass transfer, vaporization

Въведение

Атанасовско езеро е едно от двете соленоводни крайбрежни езера на Балканския полуостров. То е разположено в границите на град Бургас, между кварталите Изгрев и Сарафово. Атанасовско езеро е част от Бургаския езерен комплекс и граничи на изток чрез Атанасовска коса, която представлява около 1 km дълга пясъчна коса с Черно море. Езерото е крайбрежно и предлага голямо разнообразие на растителния и животинския свят, като част от тях са защитени от Закона за биологичното разнообразие и са световно застрашени. Атанасовското езеро е свързано чрез множество канали с Черно море, посредством, които се отводнява. Общата площ на езерото е 7208,89 ха, с близо 9 km дължина и 4,3 km ширина. Дълбочината на езерото е 30 cm, но на отделни места може да достигне и до 1 m.

Поради високата соленост на водата (езерото е свръхсолено - от 20 до 27,5% соленост), то се използва за солдобив по традиционен начин и местообитанията, характерни за влажната зона, са силно зависими от тази дейност във вида в който се осъществява. Началото на това производство е през 1906 година. През езерото преминава, по изкуствено построена дига новото шосе от Бургас за квартал Сарафово, Летище Бургас и за Варна.

Стария път и ж.п. линията Бургас-Поморие преминават през Атанасовската коса, успоредно на бургаския плаж. Пътят Бургас – Варна минава по изкуствено построена дига, която разделя езерото на две половини, но те се различават по своите характеристики. Северната част е с лиманен характер, а южната е с белези на лагуна. Двете части на езерото са свързани както помежду си, така и с Черно море посредством канали. Сол се добива и в двете части, но предимно в южната. Годишно се произвеждат по 40 000 тона морска сол.

През 1980 година северната половина от езерото е обявена за природен резерват. Година по-късно южната част на езерото и териториите, попадащи в непосредствена близост до бреговете на цялото езеро са обявени за буферна зона към резервата. През 1999 година, съгласно изискванията на закона за защитените територии, резерватът е прекатегоризиран в категорията "поддържан резерват". През 2001 година на брега на Южната част на езерото, до бензиностанцията на "Лукойл" е изградено и функционира „Укритие за наблюдение на птици.“ През 2003 година е утвърден План за управление на защитената територия. През 2007 година бившата буферна зона е прекатегоризирана в защитена територия от категорията „защитена местност“. Съгласно закона за защитените територии

резерватът се охранява и управлява от регионалната инспекция по околната среда и водите в Бургас, под контрола на МОСВ.

Изчислителна част

Материалният баланс е основен метод за количествена характеристика на водите на едно езеро. [1, 2] При неговото съставяне е необходимо количествено да се оценят всички възможни материални потоци, водещи до промени в количеството на водите в езерото. Един от основните материални потоци, влияещ значително върху количеството на водите в езерата е изпарението. [3, 4] За разлика от количеството на падналите валежи, то не се измерва пряко и е необходимо да се използват изчислителни методи за неговото определяне. [5, 6]

Цел на настоящата работа е да направи количествена оценка на процесите на изпарение, протичащи в Атанасовско езеро.

За изпълнението на поставената цел бяха формулирани следните задачи:

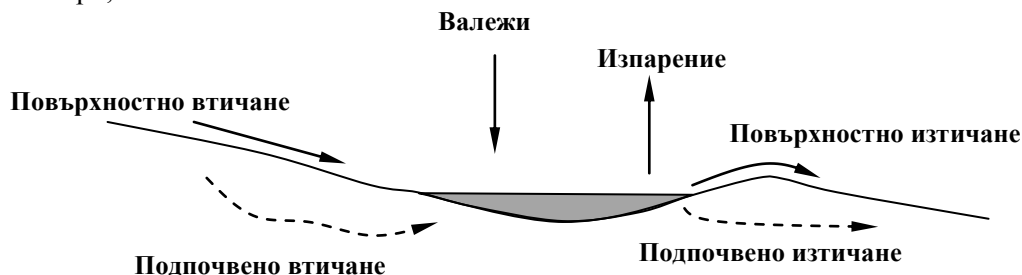
- Подготовка на набор от входни данни, необходими за изчисляване на изпарението от Атанасовско езеро;

- Прилагане на изчислителна процедура за изчисляване на количеството на изпарните води от повърхността на Атанасовско езеро;
- Сравнение на получените резултати с резултати, публикувани в научната литература.

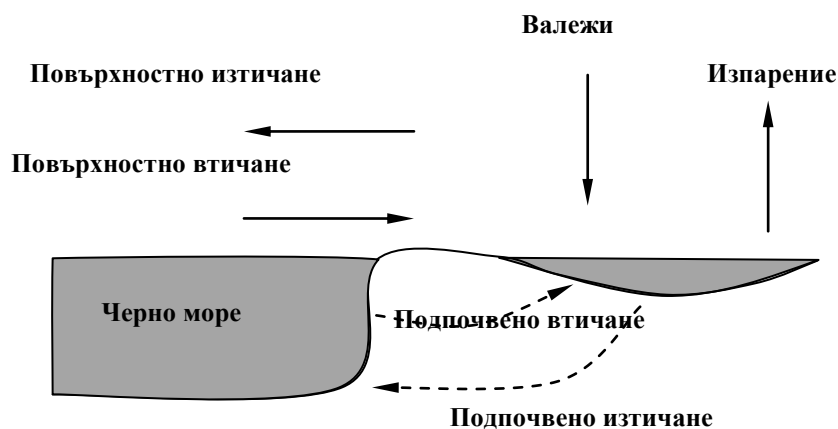
Материален баланс на Атанасовско езеро

На фигура 1 са представени материалните потоци в едно типично езеро. Те включват повърхностни и подпочвени входи и изходи, валежи и изпарение. [7, 8, 9]

Материалните потоци в Атанасовското езеро (фиг. 2) се отличават със следните особености: Всички входни и изходни потоци (повърхностни и подпочвени) имат един източник и това е Черно море. Всички сладководни притоци към Атанасовско езеро се събират в изкуствено изграден обиколен канал и се отвеждат в морето, без да се влеят в езерото.



Фиг. 1. Потоци в материалния баланс на типично езеро



Фиг. 2. Потоци в материалния баланс на Атанасовско езеро

Входни данни

Площ и обиколка на езерото

Площта на едно езеро е основна характеристика, която пряко влияе върху количеството вода, която се изпарява от него. Ето защо е важно тази стойност да бъде определена с възможно най-малка грешка. В литературата могат да бъдат открити данни за площта на Атанасовско езеро, но в стойностите от различните източници често има неприемливо големи разлики.

По тази причина в тази работа бе предприето собствено определяне на площта на езерото. Използван бе програмният продукт Google Earth, който позволява определяне на площите на географски обекти по космически снимки.

За площ на Атанасовско езеро бе получената стойността $13\,404\,420,096\text{ m}^2$ ($13\,404\text{ km}^2$).

Тъй като Атанасовско езеро е естествен водоем и има неправилна форма, за намирането на еквивалентния му диаметър се използва формула за непрафилни фигури, която изисква да се знае обиколката му. И тази стойност бе получена чрез програмния продукт Google Earth. Получената стойност за периметър на езерото е $25\,054,81\text{ m}$. В изчис-

лителната процедура бяха използвани именно тези стойности.

Климатични данни

Количеството вода, което се изпарява от даден воден басейн се влияе от няколко климатични показателя [1, 2]:

- средна температура;
- скорост на вятъра;
- количество валежи;
- влажност на въздуха;

При прилагане на процедурата по изчисляването на количеството изпарена вода от повърхността на Атанасовско езеро, за стойности на тези климатични показатели бяха използвани стойностите посочени в „Климатичен справочник на Република България” [10, 11, 12]. Всички показатели, дадени в справочника са осреднени за продължителен период от време – 50 години. Те имат представителен характер и дават количествена оценка на типичните климатични условия за дадена местност. Тъй като Атанасовско езеро се намира в рамките на град Бургас, то е напълно коректно посочените в справочника климатични данни за града да бъдат приложени за езерото. Числените стойности на четирите климатични показателя са посочени в таблица 1.

Таблица 1. Входни данни за климата, използвани при изчисляване на материалния баланс на Атанасовско езеро [10, 11, 12]

	Средна температура	Скорост на вятъра	Валежи	Влажност на въздуха	
	°C	m/s	l/m ²	Отн. %	P _{парц} , mbar
Януари	1.8	3,0	45	81	6
Февруари	3.4	3,5	42	79	6.4
Март	6	4,4	35	77	7.2
Април	10.8	3,6	44	77	9.9
Май	16	3,3	48	77	14.3
Юни	20.4	3,1	56	76	18.2
Юли	23.1	3,3	40	72	20.4
Август	23	3,7	29	72	20.1
Септември	19.4	3,9	36	75	16.7
Октомври	14.6	3,5	47	78	13.2
Ноември	9.6	3,3	60	80	10
Декември	4.7	2,9	58	82	7.4
Средногодишно	12.7	3.4	543	77	12.5

Соленост на езерото

Атанасовско езеро е крайбрежна лагуна, която се отличава със свръхсолените си води. По литературни данни, средната соленост на водата в него достига до 30%. Тази стойност се променя в зависимост от количеството на падналите през годината валежи и от притока на постъпващата от Черно море морска вода. Като представителна стойност за солеността на водата бе използвана стойността 30%.

Методика на изчисляването

Изчислителната процедура за определяне количеството изпарена вода от повърхността на Атанасовско езеро бе извършена по посочения по-долу алгоритъм:

1. Определяне вида на въздушното течение чрез изчисляване на критерия на Рейнолдс:

$$Re = \frac{w \cdot d_e}{\nu}, [], \quad (1)$$

където Re – критерий на Рейнолдс, безразмерен;

w – скорост на вятъра, m/s;

d_e – еквивалентен диаметър, m;

ν – кинематичен вискозитет, m²/s;

За неправилни фигури (каквато е повърхността на езерото), еквивалентния диаметър се определя по следната формула:

$$d_e = \frac{S}{P}, \text{ m}, \quad (2)$$

където S – площ на езерото, m²;

P – периметър на езерото, m;

2. Определяне на критерия на Шервуд:

• за турбулентен режим:

$$Sh = 0,036 \cdot Re^{0,8} \cdot Sc^{1/3} \quad (3)$$

Критерият на Шмид в уравнение (3) се изчислява по следното уравнение:

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (4),$$

където Sc – критерий на Шмид, безразмерен;

ν – кинематичен вискозитет, m²/s;

D_{AB} – коефициент на дифузия на водни пари във въздух, m²/s;

3. Определяне на коефициента на конвективен масообмен:

$$\beta = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_e} \quad (5),$$

където β – коефициент на конвективен масообмен, m/s;

4. Определяне концентрацията на водни пари на повърхността на езерото:

$$C_A(F) = \frac{M_A P_{нас}}{R \cdot T} \quad (6),$$

където $C_A(F)$ – концентрация на водни пари на повърхността на езерото, kg/m³;

M_A – молна маса на водата, $M_A = 18$ kg/kmol;

R – универсална газова константа, $R = 8314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$;

T – температура, K;

$P_{нас}$ – налягане на насищане, Pa;

На повърхността на водата въздухът е наситен и неговата относителна влажност е $\phi = 100\%$. Връзката между парциалното налягане на водната пара, относителната влажност на въздуха и налягането на насищане има вида:

$$P_A = \phi \cdot P_{нас} \quad (7),$$

където P_A – парциалното налягане на водната пара, Pa;

ϕ – относителната влажност на въздуха, части от единица

$P_{нас}$ – налягането на насищане, Pa;

5. Определяне концентрацията на водни пари в заобикалящия въздух:

Прилагат се формули (6) и (7), но за влажност на въздуха се използва не 100 %, а реалната влажност, преизчислена от проценти в части от единица.

6. Определяне скоростта на изпарение на водата:

$$\bar{m}_A = \beta \cdot F \cdot (C_A(F) - C_A(\infty)) \quad (8),$$

където β – скорост на изпарение на водата, kg/s;

β – коефициент на конвективен масообмен, m/s;

F – площ на езерото, m²;

$C_A(F)$ – концентрация на водни пари на повърхността на езерото, kg/m³;

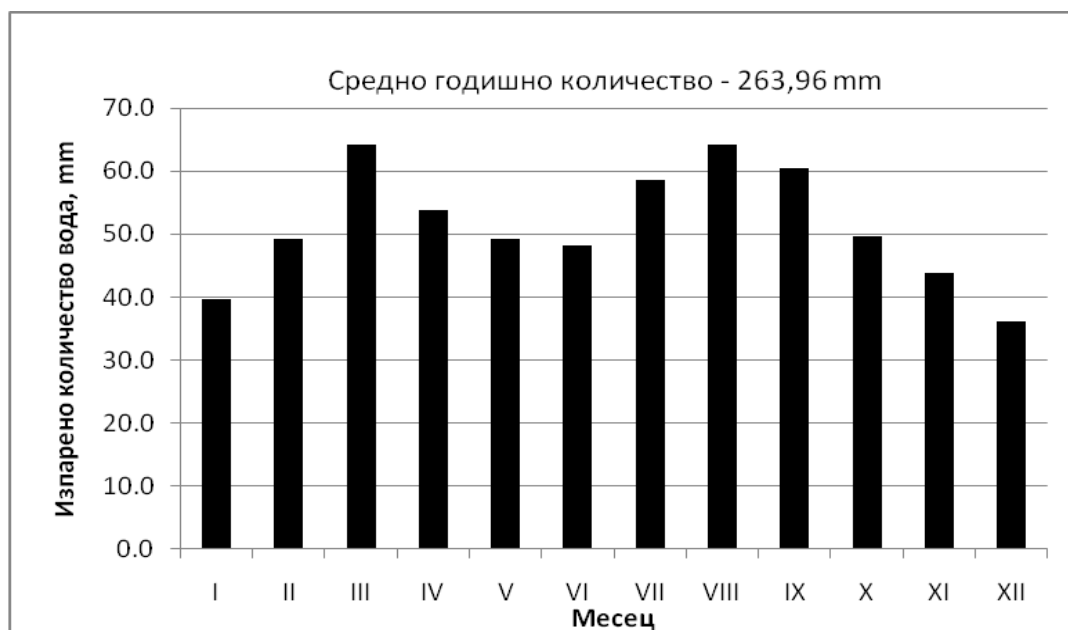
$C_A(\infty)$ – концентрация на водни пари в заобикалящия въздух, kg/m³;

Получени резултати

На фигура 3 са посочени получените резултати за средномесечните и средногодишните стойности на изпареното количество вода от водната повърхност на Атанасовско езеро.

Логично е стойностите през летните месеци юли и август да са високи, поради високите средни температури през тези месеци. Впечателение прави обаче изключително високата стойност на количеството изпарена

вода за месец март – всъщност това е най-високата месечна стойност за цялата година – 64,2 mm. Причината за този резултат трябва да бъде търсена във факта, че върху изпарението оказва влияние не само температурата, но и скоростта на вятъра. При това влиянието на вятъра върху процеса на изпарение е много по-голямо от това на температурата – вятърът способства за увеличаване на конвективното масопренасяне, докато температурата влияе главно върху дифузионното масопренасяне, което има много по-малка стойност. Ако се разгледат стойностите на скоростта на вятъра, посочени в таблица 1, ще се установи, че от цялата година, най-голяма е скоростта на вятъра именно през месец март – 4,4 m/s. Най-малко е изпареното количество за месец декември – 36,2 mm. Средногодишното количество изпарени води от повърхността на Атанасовско езеро е 621,01 mm.



Фиг. 3. Средномесечно и средногодишно изпарение на вода от повърхността на Атанасовско езеро

Фигура 4 представя зависимостта на изпареното количество вода от повърхността на Атанасовско езеро, като функция от скоростта на вятъра при постоянна температура (при числения експеримент бе заложена средногодишната температура за град Бургас – 12,7 oC). Получената крива се описва абсолютно точно чрез показателна функция, чийто вид е следният:

$$y = 15x^{0,8} \quad (9), \\ R^2 = 1$$

където y – изпарено количество вода, mm;

x – скорост на вятъра, m/s;

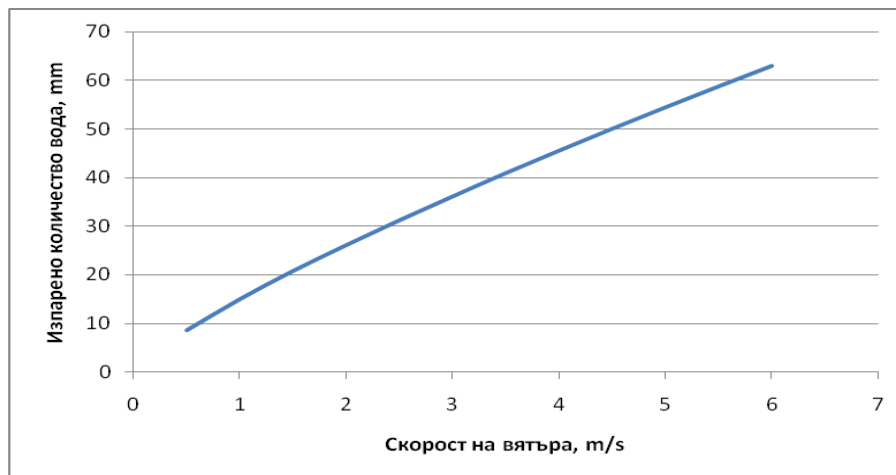
Опитът, получената крива да се опише с линейна зависимост доведе до получаването на следното уравнение:

$$y = 9,7413x + 5,8576 \quad (10),$$

$$R^2 = 0,9966$$

където y – изпарено количество вода, mm;
 x – скорост на вятъра, m/s;

Сравнението на грешката на уравнения (9) и (10) показва, че тя е напълно съпоставима, като и двете уравнения са изключително удобни за изчисляване.



Фиг. 4. Влияние на скоростта на вятъра върху количеството изпарена вода от Атанасовско езеро
(изчисленията са проведени за средногодишната температура 12,7 оС)

Сравнение на получените резултати с данни открити в литературата

Прилагането на изчислителен метод, без сравняването му с експериментални резултати винаги крие опасност от получаване на нелогични или нереални резултати. Поради тази причина, в литературата бяха потърсени данни за скоростта на изпарение на действително съществуващи езера.

Открити бяха данни за две американски езера:

- езеро Home Lake, разположено в близост до град Alamosa, щата Colorado;
- езеро Berryessa, разположено в щата California;

Щатите Colorado и California, в които се намират са разположен на почти същата географска ширина, както България – около 40-тия паралел – което означава, че получават приблизително същото количество слънчева енергия, а също, че и там съществува рит-

мична смяна на четири сезона. Щатът Colorado е разположен във вътрешността на континента, а California се намира на тихоокеанския бряг.

Сравнението на резултатите за трите езера е дадено в таблица 2. Както може да се види, порядъкът на резултатите и за трите езера е един и същ, което означава, че при извършването на числения експеримент не е допусната груба грешка. Фактът, че резултатът получен за Атанасовско езеро е с най-ниска стойност може да се дължи на множество фактори. И двете американски езера са сладководни, което означава, че ще изпаряват повече вода от свръхсоленото Атанасовско езеро. Важни са и различните климатични условия при които се намират трите езера – тихоокеански и високопланински климат, в сравнение с черноморски климат. Независимо от разликите обаче, и трите резултата са съпоставими.

Таблица 2. Сравнение на средногодишните количества изпарена вода от езерата Атанасовско езеро, Home Lake и Berryessa

Средногодишно количество изпарена вода, mm		
Атанасовско езеро	Home Lake	Berryessa
621,01	787÷906	955÷1424

Изводи

Въз основа на изложеното дотук, могат да бъдат направени следните изводи:

1. Подготвен е набор от входни данни, необходими за изчисляване на изпарението от Атанасовско езеро, който включва средна температура, скорост на вятъра, количество вали, влажност на въздуха. Извършено е самостоятелно определяне на площта и обиколката на езерото, чрез програмния продукт Google Earth;

2. Приложена е изчислителна процедура за определяне на количеството изпарени води от повърхността на Атанасовско езеро. Установено е, че най-голямо количество вода се изпарява през месец март – 64,2 mm, а най-малко през месец декември – 36,2 mm. Средногодишното количество изпарена вода е 621,01 mm;

3. Получените резултати са сравнени с данни за изпарението, открити в литературата. Сравнението с езерата Home Lake и Berguessa показва, че порядъкът на резултатите е един и същ. Получените по-ниски стойности на изпарението от Атанасовското езеро могат да бъдат обяснени с различните климатични особености, както и с по-високата му соленост.

Литература

1. Johnson, M., Saito, L., Anderson, M.A., Weiss, P., Andre, M., and Fontaine, D.G. (2004). "Effects of climate and reservoir and dam operations on reservoir thermal structure." *J. Water Resources Planning and Management*, 130(2):112-122.

2. Jensen, M.E., A. Dotan, and R. Sanford. (2005). "Penman-Monteith estimates of reservoir evaporation." Paper presented at the 2005 ASCE Conference in Palmer, Alaska, May 19.

3. Allen, R.G., Pereira, L.S., Raes, D. and Smith M., (1998). "Crop Evapotranspiration: Guidelines for Computing Crop Water Requirements." *Irrig. and Drain. Paper No. 56*, United Nations Food and Agriculture Organization, Rome, Italy, 300 pp.

4. ASCE-EWRI. (2005). *The ASCE Standardized Reference Evapotranspiration Equation*. Allen, R.G., I.A. Walter, R.L. Elliott,

T.A. Howell, D. Itenfisu, M.E. Jensen, and R.L. Snyder.(eds), Am. Soc. Civ. Engrs., 69 pp. + App. A-F and Index.

5. Bolsenga, S.J., and Vanderploeg, H.A. (1992). "Estimating photosynthetically available radiation into open and ice-covered freshwater lakes from surface characteristics; a high transmittance case study." *Hydrobiologia*, 1:243-244.

6. Borelli, J., Fedler, C.B., and Gregory, J.M. (1998). *Mean Crop Consumptive Use and Free-Water Evaporation for Texas*. Dept. of Civ. Engng, Texas Tech Univ., 271 pp.

7. Brutsaert, W. (1982). *Evaporation into the Atmosphere*. D. Reidel Publishing Co. Dordrecht, Holland. 300 pp.

8. Hostetler, S.W., and Bartlein, P.J. (1990). "Simulation of lake evaporation with application to modeling lake level variations of Harney-Malheur Lake, Oregon." *Water Resources Res.*, 26(10):2603-2612.

9. Jensen, M.E., Burman, R.D. and Allen, R.G. (1990). *Evapotranspiration and Irrigation Water Requirements*. ASCE Manuals and Reports on Engineering Practice No 70, 350 pp.

10. Институт по хидрология и метеорология, 1982 „Климатичен справочник за Народна Република България, том 1: Слънчево греене и слънчева радиация“, изд. „Наука и изкуство“, София.

11. Институт по хидрология и метеорология, 1982 „Климатичен справочник за Народна Република България, том 3: Температура на въздуха и почвата“, изд. „Наука и изкуство“, София.

12. Институт по хидрология и метеорология, 1982 „Климатичен справочник за Народна Република България, том 4: Вятър“, изд. „Наука и изкуство“, София.

Radostin Konstantinov Kutsarov

Ivan Stoykov Chobanov

Burgas Prof. Assen Zlatarov University

Department of Ecology and Protection of the Environmental

1, Prof. Jakimov Str., 8010 Burgas, Bulgaria.

e-mail: rkutsarov@btu.bg

ichobanov@btu.bg



КВАНТОВОХИМИЧНО ИЗСЛЕДВАНЕ НА $[\text{Fe}(\text{3-АМИНО-1,2,4-ТРИАЗОЛ})_3]^{2+}$
ЧРЕЗ ТЕОРИЯТА НА ФУНКЦИОНАЛА НА ПЛЪТНОСТТА

Румяна Янкова

QUANTUM CHEMICAL STUDY ON $[\text{Fe}(\text{3-AMINO-1,2,4-TRIAZOLE})_3]^{2+}$
BY DENSITY FUNCTIONAL THEORY

Rumyana Yankova

ABSTRACT: The geometry optimization of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ was done in gas and in water phase by DFT using Becke's three-parameter hybrid functional with 6-31G(d,p) and 6-311++ G(d,p) basis sets. The natural bond orbital analysis (NBO) was performed in order to study the intra- molecular bonding interactions among bonds and delocalization of unpaired electrons. The bond orders and the electronic properties of the complex ion were calculated. HOMO-LUMO energies and calculated structure are shown. The key role in the LUMO play the *d*-atomic orbitals of Fe(II). The important thermo-dynamical parameters were also reported.

Keywords: $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$, quantum chemical calculations, geometry optimization, electronic properties

Introduction

The protection of metal surfaces against corrosion is an important industrial and scientific topic. Inhibitors are one of the practical mean of preventing corrosion, particularly in acidic media. Inhibitors can adhere to a metal surface to form a protective barrier against corrosive agents in contact with metal.

Organic compounds which can donate electrons to unoccupied *d* orbitals of metal surface to form coordinate covalent bonds and can also accept free electrons from the metal surface by using their antibond orbitals to form feedback bonds constitute excellent corrosion inhibitors. The most effective corrosion inhibitors are those compounds containing heteroatoms like nitrogen, oxygen, sulfur and phosphorus as well as aromatic rings. The inhibitory activity of these molecules is accompanied by their adsorption to the metal surface. Free electron pairs on heteroatoms or *p* electrons are readily available for sharing to form a bond and act as nucleophile centers of inhibitor molecules and greatly facilitate the adsorption process over the metal surface, whose atoms act as electrophiles.

Inhibitors have been selected mainly by using empirical knowledge based on their macroscopic physicochemical properties. Quantum chemical methods are ideal tool for investigating these properties. Triazole-type compounds, which are

also environmentally acceptable, are considered to be effective corrosion inhibitors in HCl solutions [1,2]. Recently, Cruz et al. [3] reported an experimental and theoretical study of the anticorrosive properties of amino-triazole and aminothiazole as inhibitors for mild steel in hydrochloric acid. Later studies [4–7] have been oriented to investigations of various triazole derivatives with the aim of finding more effective and environmental friendly inhibitors.

The aims of the present work is using quantum chemical calculations to determine the geometry and electronic structure of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ complex ion. Quantum chemical parameters, such as highest occupied and lowest unoccupied molecular orbital energy levels, energy gap, ionization potential, atomic charges and electron-density distribution, have been calculated at the B3LYP/6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) levels of theory. In particular, reactive behavior of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ has been investigated on the basis of electronegativity, global hardness, global softness, electron-donating ability and fraction of an electron transferred from the inhibitor molecule to the metal atom. The local reactivity has been studied by the Fukui indices approach, to predict the reactive centers and their electrophilic behavior. Also considered the effect of water as a solvent on the calculated parameters, since corrosion commonly occurs in the liquid phase.

Computational Methods

The full optimization of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ complex ion was carried out by the Density Functional Theories (DFT) method, using Gaussian 03 software [8] at the B3LYP level with 6-31G(d,p) basis set in gas and in water phase, and with 6-311++G(d,p) basis set in gas phase. All calculations were converged to 10^{-8} a.u. Vibration frequencies were also calculated to the structure with optimized geometry and no imaginary frequency were obtained, so the stationary points correspond to the minima of the potential energy surface.

In order to characterize the electronic population on each atomic centre a Mulliken population analysis [9] was carried out for $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$.

To take into account the effect of the solvent by self-consistent reaction field (SCRF) the method of Onsager was used [10]. The Onsager model places the solute in a spherical cavity within the solvent reaction field. The solvent is treated as polarizable continuum with a dielectric constant - ϵ , instead of explicit solvent molecules. The charge distribution of the solute polarizes the solvent producing a reaction potential. The reaction potential of solvent alters the solute. This interaction is represented by Hamiltonian containing the solvent reaction potential.

The software packages HyperChem 5.0 [11] and Molekel 5.4 [12] were used for data preparation and visualization of the results.

Results and Discussion

1. Geometry Optimization

The geometric parameters of 3-Amino-1,2,4-triazole – lengths, angles, bond orders and its molecular electrostatic potential were established by DFT (at B3LYP level) method with 6-31G(d,p) basis sets and are reported [13]. It was calculated that the site most suitable for creation of a coordination bond is N^4 .

It is well known that DFT methods work better for systems containing transition metal atoms. For these reasons, we have decided to use the B3LYP level sets for analyses of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ complex ion.

The visualization of the optimized geometrical structure and atomic labeling of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ are presented in Figure 1. The optimized geometry is shown in Table 1.

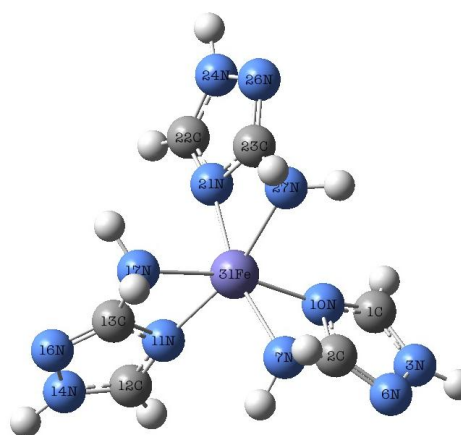


Fig. 1. Optimized geometrical structure and atomic labeling of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$

Table 1. Optimized geometrical parameters of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$

Parameters	In gas phase B3LYP/6-31G(d,p)	In water phase B3LYP/6-31G(d,p)	In gas phase B3LYP/6-311++G(d,p)	Exp.[3]
Bond length (Å)				
$\text{N}^{3(14,24)}-\text{N}^{6(16,26)}$	1.357	1.358	1.355	1,359
$\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}$	1.309	1.309	1.305	1,323
$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}$	1.362	1.361	1.360	1,359
$\text{N}^{10(11,21)}-\text{C}^{1(12,22)}$	1.331	1.331	1.329	1,324
$\text{C}^{1(12,22)}-\text{N}^{3(14,24)}$	1.346	1.346	1.344	1,331
$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{7(17,27)}$	1.428	1.428	1.427	–
$\text{N}^{10(11,21)}-\text{Fe}$	2.020	2.019	2.048	–
$\text{N}^{7(17,27)}-\text{Fe}$	2.123	2.125	2.145	–
Bond angle (grad)				
$\text{N}^{3(14,24)}-\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}$	101.2	101.2	101.5	102,1
$\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}$	115.6	115.6	115.3	114,6
$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}-\text{C}^{1(12,22)}$	103.6	103.6	103.7	103,0
$\text{N}^{10(11,21)}-\text{C}^{1(12,22)}-\text{N}^{3(14,24)}$	107.7	107.7	107.7	110,1
$\text{C}^{1(12,22)}-\text{N}^{3(14,24)}-\text{N}^{6(16,26)}$	112.0	112.0	111.8	110,2
$\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{7(17,27)}$	132.0	132.0	132.0	–
$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}-\text{Fe}$	92.8	92.9	93.0	–
$\text{N}^{7(17,27)}-\text{Fe}-\text{N}^{10(11,21)}$	68.0	68.0	67.2	–
Dihedral angle(grad)				
$\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}-\text{Fe}$	177.2	177.2	177.2	–
$\text{C}^{1(12,22)}-\text{N}^{10(11,21)}-\text{Fe}-\text{N}^{11(21,10)}$	85.2	85.1	84.4	–

Analysis of the coordination modes of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ indicates that 3-Amino-1,2,4-triazole is bonded to Fe^{2+} through two nitrogen atoms yielding a highly stable system. These results indicates that 3-Amino-1,2,4-triazole is good for the design of high performance corrosion inhibitor.

It can be seen that the DFT method produce structural parameters for triazole ring, that are in good agreement with the experimental R $\ddot{\text{e}}$ structure analyses reported for similar compounds [14]. Despite the fact that the reference compound has either an H atom or a CH_3 - group instead of the NH_2 - one.

Quantum chemical calculations provide the ability to calculate the net atomic charges (q),

which are localized at the corresponding atoms as a result of the redistribution of the electrons in the molecule. Though they are not connected with physical properties and cannot be observed experimentally, they allow the understanding of the distribution of the electronic density in a system of connected atoms and predict some chemical properties of the molecules.

The nitrogen atoms exhibit their electro negative nature as expected. The net atomic charges, calculated by Mulliken and the order of the bonds in the investigated compound are presented in Table 2. Obviously, the triazole bond orders are in the range 1.128 – 1.749. These bond orders values suggest a relatively strong aromatic character for the five-membered ring of triazole.

Table 2. Mulliken atomic charges and bond orders of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$

Atom	Mulliken atomic charges	Bond	Bond order
$\text{N}^{3(14,24)}$	-0.302	$\text{N}^{3(14,24)}-\text{N}^{6(16,26)}$	1.393
$\text{N}^{6(16,26)}$	-0.248	$\text{N}^{6(16,26)}-\text{C}^{2(13,23)}$	1.749
$\text{C}^{2(13,23)}$	0.634	$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{10(11,21)}$	1.348
$\text{N}^{10(11,21)}$	-0.572	$\text{N}^{10(11,21)}-\text{C}^{1(12,22)}$	1.555
$\text{C}^{1(12,22)}$	0.314	$\text{C}^{1(12,22)}-\text{N}^{3(14,24)}$	1.458
$\text{N}^{7(17,27)}$	-0.771	$\text{C}^{2(13,23)}-\text{N}^{7(17,27)}$	1.128
Fe	1.106	$\text{N}^{10(11,21)}-\text{Fe}$	0.607
		$\text{N}^{7(17,27)}-\text{Fe}$	0.519

2. Natural Bond Orbital Analysis

NBO analysis is an efficient method for study of the intra-molecular and inter-molecular bonding and interactions among bonds, and also provides a convenient basis for investigation charge transfer or conjugative interactions in molecular systems. This analysis also provides the study of filled NBOs (donors) and empty NBOs (acceptors) and their interactions with the stabilization energy $E^{(2)}$ resulting from the second-order perturbation theory. The larger the $E^{(2)}$ value, the more intensive is the interaction between electron donors and acceptors, i.e. the more electron donating tendency from electron donors to acceptors and the greater the extent of conjugation of the whole system. This interaction results a loss of occupancy from the concentration of electron NBO of the idealized Lewis (bond or lone pair) structure into an empty (antibond or Rydberg) non-Lewis orbital. For each donor (i) and acceptor (j), the stabilization energy $E^{(2)}$ associated with the delocalization i – j is estimated as [15, 16, 17]:

$$E_{i \rightarrow j}^{(2)} = -n_{\sigma} \left[\frac{\langle \sigma_i | F | \sigma_j^* \rangle^2}{\varepsilon_j^* - \varepsilon_i} \right], \quad (1)$$

where $\langle \sigma_i | F | \sigma_j^* \rangle^2$ is the Fock matrix element which corresponds to i and j NBO orbitals, n_{σ} is the population of the donor σ orbital, ε_j^* and ε_i are the energies of σ^* and σ NBOs. NBO calculations were performed using the Gaussian 03 package at the DFT/B3LYP/6-31G(d,p) level of the theory. The second-order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ display strong intra-molecular conjugative and hyperconjugative interactions and demystify the rehybridization and delocalization of electron density within the molecule. Some important interactions between Lewis and non-Lewis orbitals along with their interacting stabilization energies are shown in Table 3.

The Fock matrix analysis shows strong intra-molecular hyperconjugative interactions of π electrons between π bond orbitals and antibonding orbitals. These interactions are established by the orbital overlapping between π ($\text{C}^{1,12,22}-\text{N}^{10,11,21}$) and π^* ($\text{C}^{2,13,23}-\text{N}^{6,16,26}$) bond orbitals resulting intra-molecular charge transfer causing stabilization of the system. The electron density as the conjugated π bonds and π^* anti-bonds of the five-membered ring clearly shows strong delocalization leading to stabilization of energy.

Table 3. Second-order perturbation theory analysis of Fock matrix in NBO basis

Donor NBO (i)	ED (i)/e	Acceptor NBO (j)	ED (j)/e	E(2) kcal/mol	E(j) – E(i) a.u.	F(i,j) a.u.
π C ¹ -N ¹⁰	1.838	π^* C ² -N ⁶	0.342	29.92	0.33	0.094
π N ¹¹ -C ¹²	1.979	π^* C ¹³ -N ¹⁶	0.342	29.92	0.33	0.094
π N ²¹ -C ²²	1.838	π^* C ²³ -N ²⁶	0.342	29.87	0.33	0.094
6 N ²¹ -C ²³	1.895	π^* C ²³ -N ²⁷	0.339	85.57	1.47	0.337
6 C ²³ -N ²⁶	1.763	π^* C ²³ -N ²⁷	0.339	302.13	1.39	0.595
6 C ²³ -N ²⁷	1.967	π^* C ²³ -N ²⁷	0.339	22.01	1.51	0.177
π C ²³ -N ²⁷	1.806	n4 [*] Fe	0.144	59.42	0.69	0.183
n1 N ³	1.516	π^* C ¹ -N ¹⁰	0.449	67.27	0.25	0.116
n1 N ³	1.516	π^* C ² -N ⁶	0.342	27.89	0.27	0.081
n1 N ¹⁴	1.516	π^* N ¹¹ -C ¹²	0.449	67.28	0.25	0.116
n1 N ¹⁴	1.516	π^* C ¹³ -N ¹⁶	0.342	27.89	0.27	0.081
n1 N ²⁴	1.516	π^* N ²¹ -C ²²	0.449	67.27	0.25	0.116
n1 N ²⁴	1.516	π^* C ²³ -N ²⁶	0.342	27.80	0.27	0.081
n4 [*] Fe	0.144	6 [*] N ¹⁰ -Fe	0.029	44.92	0.02	0.083
n4 [*] Fe	0.144	6 [*] N ²¹ -Fe	0.030	93.08	0.01	0.096
π^* C ¹ -N ¹⁰	0.449	π^* C ² -N ⁶	0.342	65.24	0.03	0.058
π^* N ¹¹ -C ¹²	0.449	π^* C ¹³ -N ¹⁶	0.342	65.23	0.03	0.058
π^* N ²¹ -C ²²	0.449	π^* C ²³ -N ²⁶	0.342	63.62	0.03	0.058
π^* C ²³ -N ²⁷	0.339	6 [*] C ²³ -N ²⁶	0.024	391.37	0.07	0.345

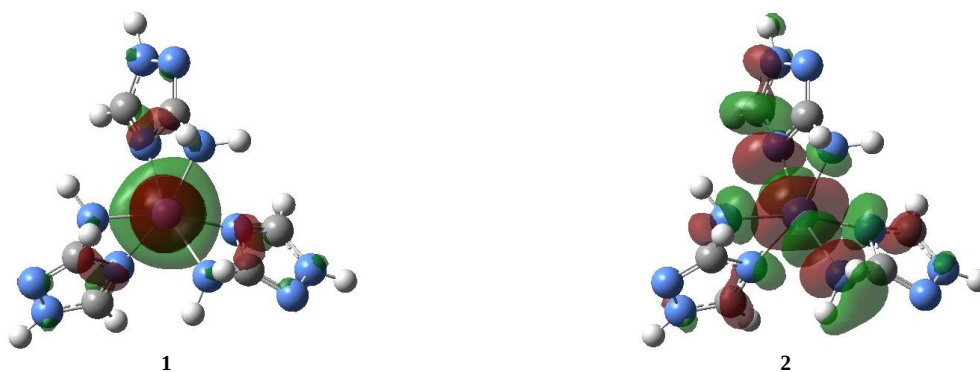
The important interaction ($n-\pi$) energies associated with the resonance in the molecule are electron donation from the lone pair ($n1$) of atom N^{3,14,24}, to the anti-bonding acceptors $\pi^*(C^{1,2}-N^{10,6})$ and $\pi^*(C^{13,23}-N^{16,26})$, $\pi^*(N^{11,21}-C^{12,22})$ of five-membered ring. Similar interaction is observed from lone pair ($n4$)^{*} of atom Fe to the anti-bonding acceptor $\sigma^*(N^{10,21}-Fe)$. These $\pi^*(C^{1,12,22}-N^{10,11,21})$ of the five-membered ring show hyperconjugation with $\pi^*(C^{2,13,23}-N^{6,16,26})$ anti-bonding orbitals and $\pi^*(C^{23}-N^{27})$ to $\sigma^*(C^{23}-N^{26})$ of the five-membered ring respectively. These intramolecular charge transfer ($n-\sigma^*$, $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$) may induced activities in the title molecule.

From NBO analysis was found that co-ordination bond between N^{10(11,21)} – Fe is formed by sp (33% s ; 67% p) hybrid orbital of nitrogen atom and spd (17% s ; 51% p ; 32% d) hybrid orbital of iron atom, as 90.84% of the

bond is contributed by nitrogen atom. Coordination bond between N^{7(17,27)} – Fe is formed by sp (22% s ; 78% p) hybrid orbital of nitrogen atom and spd (17% s ; 48% p ; 35% d) hybrid orbital of iron atom, as 91.77% of the bond is contributed by nitrogen atom.

3. HOMO-LUMO Analysis

The highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are the main orbitals that plays an important role in chemical stability. The HOMO exhibits the ability to donate an electron and LUMO as an electron acceptor serves the ability to obtain an electron. The HOMO and LUMO energy calculated by B3LYP/6-31G (d,p) level of theory show the energy gap which reflects the chemical activity of the molecule.



$$\begin{aligned} \psi_{\text{Homo}} = & + 60.5\% 6d_{z^2}(\text{Fe}) + 31.4\% 7d_{z^2}(\text{Fe}) + 1.4\% 5s(\text{Fe}) - 0.5\% 4s(\text{Fe}) \\ \psi_{\text{Lumo}} = & + 23.8\% 6d_{yz}(\text{Fe}) - 11.7\% 6d_{xz}(\text{Fe}) - 10.6\% 6d_{xy}(\text{Fe}) + 10.5\% 7d_{yz}(\text{Fe}) + 9.1\% 6d_{x^2-y^2}(\text{Fe}) - 5.1\% 7d_{xz}(\text{Fe}) \end{aligned}$$

Fig. 2. Homo MO – (1) and Lumo MO – (2) of [Fe(3-Amino-1,2,4-triazole)₃]²⁺

$$\begin{aligned}
E_{\text{HOMO}} &= -1234.720 \text{ kJ/mol} \\
E_{\text{LUMO}} &= -705.839 \text{ kJ/mol} \\
\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} &= 528.881 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

The HOMO and LUMO are composite of atomic orbitals of iron at the most significant is the contribution of the *d*-orbitals. The atomic orbital compositions of the frontier molecular orbital are shown in Fig. 2.

On the basis of HOMO-LUMO energies global reactivity descriptors, such as the energies of frontier molecular orbitals (E_{HOMO} , E_{LUMO}), energy band gap ($E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$), electronegativity (χ), chemical potential (μ), global hardness (η), global softness (S) and global electrophilicity index (ω), which describe the electrophilic behaviour, have been calculated for $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ using Eqs. (2) – (6) [15, 18-21]:

$$\chi = -\frac{1}{2} (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) = 970.280 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

$$\mu = -\chi = \frac{1}{2} (E_{\text{HOMO}} + E_{\text{LUMO}}) = -970.280 \text{ kJ/mol} \quad (3)$$

$$\eta = \frac{1}{2} (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}) = 264.441 \text{ kJ/mol} \quad (4)$$

$$S = \frac{1}{2\eta} = 0.002 \text{ (kJ/mol)}^{-1} \quad (5)$$

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = 1780.063 \text{ kJ/mol} \quad (6)$$

Electrophilic charge transfer (ECT) [22] is defined as the difference between the ΔN_{max} values of interacting molecules. For two molecules I and II approaching each other (i) if $\text{ECT} > 0$, charge flows from II to I and (ii) if $\text{ECT} < 0$, charge flows from I to II. ECT is calculated using Eq. (7):

$$\text{ECT} = (\Delta N_{\text{max}})_{\text{I}} - (\Delta N_{\text{max}})_{\text{II}} \quad (7)$$

where $(\Delta N_{\text{max}})_{\text{I}} = -\mu_{\text{I}}/\eta_{\text{I}}$ and $(\Delta N_{\text{max}})_{\text{II}} = -\mu_{\text{II}}/\eta_{\text{II}}$.

4. Vibrational Spectral Analysis

The vibrational spectra of 3-Amino-1,2,4-triazole and $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ was calculated by DFT with B3LYP functional having extended basis sets 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) using Gaussian 03 package. The experimental assignments of IR for several vibrations, IR theoretical and relative intensities were reported in Table 4.

Table 4. Experimental and calculated vibrational frequencies (cm^{-1}), IR intensity and probable assignments of 3-Amino-1,2,4-triazole and $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$

Experimental frequencies[23] ^a	3-Amino-1,2,4-triazole				[Fe(3-Amino-1,2,4-triazole)] ²⁺				Assignments ^b
	B3LYP/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)		B3LYP/6-31G(d,p)		B3LYP/6-311++G(d,p)		
	Scaled	I _{Abs}	Scaled	I _{Abs}	Scaled	I _{Abs}	Scaled	I _{Abs}	
3398 s	3696	57	3686	38	3526	55	3514	52	$\nu_{\text{ass(NH)}} ; (\text{NH}_2)$
3326 mw	3682	71	3665	88	3616	363	3593	52	$\nu_{(\text{N-H})}$
3182 mw	3581	23	3581	30	3466	102	3461	109	$\nu_{\text{ss(NH)}} ; (\text{NH}_2)$
—	3265	3	3247	2	3292	14	3268	15	$\nu_{(\text{C-H})}$
1647 vs	1660	239	1651	246	1664	117	1655	122	$\delta_{\text{b(NH2)}}$
1590 s	1599	75	1587	121	1592	98	1582	112	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C=N})}$
1533 s	1530	29	1517	31	1515	21	1503	4	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{N=N})}$
1418 s	1490	26	1473	35	1494	30	1486	46	<i>Rband</i> ; $\nu_{(\text{C-N})}$
1389 ms	1399	55	1383	56	1400	106	1380	107	<i>Rband</i>
1275 vs	1199	4	1296	6	1397	34	1377	32	$\delta_{\text{r(NH2)}}$
1217 vs	1118	10	1192	5	1301	35	1294	48	$\delta_{\text{r(NH2)}}$
1045 vs	1071	49	1064	50	1201	22	1191	32	$\delta_{\text{r(NH2)}}; \nu_{(\text{N-N})}$
945 vs	989	6	989	3	1120	93	1111	80	<i>Rband</i>
873 vs	838	13	845	17	1077	43	1056	54	$\nu_{(\text{C-H})}$
830 s	778	57	774	33	999	9	1000	11	$\delta_{\text{w(NH2)}}$
729 vs	658	24	653	15	869	10	884	10	<i>Rband</i>
—	608	249	573	241	712	58	725	12	$\delta_{\text{w(NH2)}}$
—	421	2	419	4	709	60	706	70	$\delta_{\text{t(NH2)}}$
—	—	—	—	—	354	4	336	6	$\nu_{(\text{Fe-N})}$
—	—	—	—	—	353	4	335	6	$\nu_{(\text{Fe-N})}$
—	—	—	—	—	323	1	309	6	$\nu_{(\text{Fe-N})}$

Scale factors of 0.9613 for calculated frequencies with B3LYP/6-31G(d,p) and 0.9679 for B3LYP/6-311++G(d,p)

(a) s - strong; m - medium; w - weak; vw - very weak

(b) ν - stretching; ss - symmetric; ass - asymmetric; δ_{b} - bending; δ_{r} - rocking; δ_{w} - wagging; δ_{t} - twisting; *Rband* - ring deformation
I_{Abs} - Theoretical infrared intensities

It is well known that the harmonic frequencies by DFT calculations are usually higher than the corresponding experimental quantities due to the facts of the electron correlation approximate treatment, the anharmonicity effect and basis set deficiency [24].

Frequencies recorded experimentally for 3-Amino-1,2,4-triazole are compared with the calculated frequencies obtained by DFT/B3LYP methods with 6-31G(d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. In order to improve the calculated values in agreement with the experimental values, it is necessary to scale down the calculated harmonic frequencies. After scaling, the theoretical frequencies will match well with the experimental ones.

5. Thermodynamic Properties

The calculated several thermodynamic parameters were presented as shown in Table 5. The zero-point vibrational energies, rotational constants, rotational temperature, thermal energy, molar capacity at constant volume and entropy were calculated by B3LYP/6-31G (d,p) and 6-311++G(d,p) basis sets. The rotational constants and the rotational temperatures were found to decrease with the increase of the basis sets. The important thermodynamical parameters are the thermal energy (157.125 kcal/mol), heat capacity (65.738 cal/mol K) and entropy (133.937 cal/mol K).

Table 5. Theoretically computed thermodynamic properties for $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$

Parameters	In gas phase B3LYP/6-31G(d,p)	In gas phase B3LYP/6-311++G(d,p)
Zero point vibration energy (kcal.mol⁻¹)	146.36102	146.50483
Rotational constants (GHz)		
A	0.37979	0.37419
B	0.37961	0.37408
C	0.23374	0.23107
Rotational temperature (K)		
A	0.01823	0.01796
B	0.01822	0.01795
C	0.01122	0.01109
Thermal energy (kcal.mol⁻¹)		
Total	157.125	157.312
Translational	0.889	0.889
Rotational	0.889	0.889
Vibrational	155.348	155.535
Molar capacity at constant volume (cal.mol⁻¹.K)		
Total	65.738	65.749
Translational	2.981	2.981
Rotational	2.981	2.981
Vibrational	59.776	59.787
Entropy (cal.mol⁻¹.K)		
Total	133.937	134.411
Translational	43.072	43.072
Rotational	33.522	33.563
Vibrational	57.343	57.777

Conclusion

Geometry of $[\text{Fe}(\text{3-Amino-1,2,4-triazole})_3]^{2+}$ complex ion was optimized using DFT with 6-31G(d,p) basis set in gas and in water phase and with 6-311++G(d,p) basis set in gas phase. The natural bond orbital analysis (NBO) was performed in order to study the intra-molecular bonding interactions among bonds and delocalization of unpaired electrons. Predictive IR spectra are very useful in the absence of experimental data. The difference between the basis set frequencies values of most of the fundamentals is very small. Therefore, the assignment made at DFT higher level at theory with higher basis set with only reasonable deviations from the exper-

imental values, seems to be correct. HOMO-LUMO, and NBO may serve as a useful quantity to explain hydrogen bonding, reactivity and structure-activity relationship of molecule. The important thermo-dynamical parameters were also reported.

References

1. Ramesh, S., & Rajeswari, S. (2004). Corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous solution by new triazole derivatives. *Electrochimica acta*, 49(5), 811-820.
2. Khaled, K. F. (2008). Molecular simulation, quantum chemical calculations and electro-

- chemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. *Electrochimica Acta*, 53(9), 3484-3492.
3. Cruz, J., Garcia-Ochoa, E., & Castro, M. (2003). Experimental and theoretical study of the 3-amino-1,2,4-triazole and 2-aminothiazole corrosion inhibitors in carbon steel. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(1), B26-B35.
 4. Lesar, A., & Milošev, I. (2009). Density functional study of the corrosion inhibition properties of 1,2,4-triazole and its amino derivatives. *Chemical Physics Letters*, 483(4), 198-203.
 5. Allam, N. K. (2007). Thermodynamic and quantum chemistry characterization of the adsorption of triazole derivatives during Muntz corrosion in acidic and neutral solutions. *Applied surface science*, 253(10), 4570-4577.
 6. Hassan, H. H., Abdelghani, E., & Amin, M. A. (2007). Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives: Part I. Polarization and EIS studies. *Electrochimica Acta*, 52(22), 6359-6366.
 7. Li, W., He, Q., Pei, C., & Hou, B. (2007). Experimental and theoretical investigation of the adsorption behaviour of new triazole derivatives as inhibitors for mild steel corrosion in acid media. *Electrochimica Acta*, 52(22), 6386-6394.
 8. Gaussian 03, Revision B.04, Frisch, M.J., G.W.Trucks, H.B.Schlegel, G.E.Scuseria, M.A.Robb, J.R.Cheeseman, J.A.Montgomery Jr., T.Vreven, K.N.Kudin, J.C.Burant, J.M.Millam, S. S.Iyengar, J.Tomasi, V.Barone, B.Mennucci, M.Cossi, G.Scalmani, N.Regga, G.A.Petersson, H.Nakatsuji, M.Hada, M.Ehara, K.Toyota, R.Fukuda, J.Hasegawa, M.Ishida, T.Nakajima, Y.Honda, O.Kitao, H.Nakai, M.Klone, X.Li, J.E.Knox, H.P.Hratchian, J.B.Cross, V.Bakken, C.Adamo, J.Jaramillo, R.Gomperts, R.E.Stratmann, O.Yazyev, A.J.Austin, R.Cammi, C.Pomelli, J.W.Ochterski, P.Y.Ayala, K.Morokuma, G.A.Voth, P.Salvador, J.J.Dannenberg, V.G.Zakrzewski, S.Dapprich, A.D.Daniels, M.C.Strain, O.Farkas, D.K.Malick, A.D.Rabuck, K.Raghavachari, J.B.Foresman, J.V.Ortiz, Q.Cui, A.G.Baboul, S.Clifford, J.Cioslowski, B.B.Stefanov, G.Liu, A.Liashenko, P.Piskorz, I.Komaromi, R.L.Martin, D.J.Fox, T.Keith, M.A.Al-Laham, C.Y.Peng, A.Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W.Gill, B.Johnson, W.Chen, M.W.Wong, C.Gonzalez, J.A.Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
 9. Mulliken, R. S.. (1955). Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal of Chemical Physics*, 23, 1833-1840.
 10. Onsager L.. (1936). Electric Moments of Molecules in Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 58, 1486-1493.
 11. HyperChem for Windows, Release 5.1, HyperCube, Inc.
 12. Ugo Varetto, <MOLEKEL Version>; Swiss National Supercomputing Centre: Lugano (Switzerland).
 13. Yankova R., Radev L. (2015). Density Functional Theory Calculations of [Me(3-Amino-1,2,4-Triazole)₂]²⁺ Complex Ions (Me = Zn, Cu, Co, Ni and Cd) in Water Phase. *International Journal of Materials and Chemistry*, 5(2), 25-30.
 14. Katritzky A. R., C.W. Rens. (1984). Comprehensive Heterocyclic Chemistry: The Structure, Reactions, Synthesis And Uses Of Heterocyclic Compounds. *Pergamon Press, New York*, 5, 6, 738, 238.
 15. Reed, A. E., Curtiss, L. A., & Weinhold, F. (1988). Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chemical Reviews*, 88(6), 899-926.
 16. Weinhold, F., & Landis, C. R. (2005). - *Valency and bonding: a natural bond orbital donor-acceptor perspective*. Cambridge University Press.
 17. Weinhold, F., & Landis, C. R. (2001). Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts. *Chemistry Education Research and Practice*, 2(2), 91-104.
 18. Pulay, P., Fogarasi, G., Pang, F., & Boggs, J. E. (1979). Systematic ab initio gradient calculation of molecular geometries, force constants, and dipole moment derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 101(10), 2550-2560.
 19. Fogarasi, G., Zhou, X., Taylor, P. W., & Pulay, P. (1992). The calculation of ab initio molecular geometries: efficient optimization by natural internal coordinates and empirical correction by offset forces. *Journal of the American Chemical Society*, 114(21), 8191-8201.
 20. J.M.L Martin and C. Van Alsenoy, Gar2ped, University of Antwerp, 1995.
 21. H. Yoshida, K. Takeda, J. Okamura, A. Ehara and H. Matsurra. (2002), A New Approach to Vibrational Analysis of Large Molecules by Density Functional Theory: Wavenumber-Linear Scaling Method, *J. Phys. Chem. A*, 106(14), 3580-3586.
 22. Pearson, R. G. (1989). Absolute electronegativity and hardness: applications to organic chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, 54(6), 1423-1430.

23. Refat, M. S. (2006). Synthesis, characterization and thermogravimetric study of Cu (II) adducts with 3-and 4-amino-1,2,4-triazole, 2-mercaptothiazoline and 2-mercaptopyridine. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 71(12), 1289-1300.

24. Karabacak, M., Çınar, M., & Kurt, M. (2008). An experimental and theoretical study of molecular structure and vibrational spectra of 2-

chloronicotinic acid by density functional theory and ab initio Hartree–Fock calculations. *Journal of Molecular Structure*, 885(1), 28-35.

Румяна Златинова Янкова
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“
Катедра „Неорганична и аналитична химия“
e-mail: r_iankova@yahoo.com



АНАЛИЗ НА ПРИЧИНИТЕ ЗА ТРУДОВИ ЗЛОПОЛУКИ И ОЦЕНКА НА РИСКА В КЛАНИЦА ЗА ДОБИВ НА ЧЕРВЕНО МЕСО

Сабина Недкова, Пламена Атанасова, Маруся Любчева, Петранка Пипева, Владимир Иванов

ANALYSIS OF THE CAUSES OF ACCIDENTS AT WORK AND RISK ASSESSMENT IN A SLAUGHTERHOUSE FOR EXTRACTION OF RED MEAT

Sabina Nedkova, Plamena Atanasova, Marusya Lybcheva, Petranka Pipeva, Vladimir Ivanov

ABSTRACT: As a part of the overall risk management and in compliance with the requirements of Article 16, Paragraph 1 of the Law on health and safety, risk assessment is a specific management activity, carried out in a long period of time. This process requires analysis of the organization and the specifics of the work as well as the working environment, analysis of accidents among employees, ergonomic assessment of the workplace and the means of labor (machines, equipment, etc.), psychophysiological assessment of the staff, assessment of the discipline, work organization, materials used and other external factors.

Keywords: Professional risk assessment, Risk assessment, Fault tree analyses

Въведение

Оценката на риска и връзката с човешкия фактор изисква задълбочена работа по анализ на организацията и спецификата на труда, оценка на риска и работната среда, анализ на заболяемостта, ергономична оценка на работното място и използваните средства на труд (машини, апарати, оборудване и др.), психофизиологична оценка на персонала, изготвяне на критерии за пригодност. За да бъде оценката обективна и всеобхватна е необходимо използването на методи на анализ на риска да гарантират това [1].

Целта на настоящата работа е да анализира човешкия фактор, чрез анализ на професионалния риск, условията на труд и трудовите злополуки (реални и потенциални) на работните места и да направи цялостна оценка на риска в кланица за добив на червено месо "Родопс 2005" ООД – гр. Търговище. За постигането на тази цел са използвани: Методиката за количествено определяне на риска по показателите тежест, вероятност и експозиция и Дърво на отказите, което представя един сценарий за реализирането на събитие с нежелан характер "Тежък инцидент с циркуляр", като с цел предотвратяване и минимизиране на риска са разработени съответните бариери.

При разработване на настоящата работа е ползван *френския и белгийския опит за оцен-*

ка на риска по проект TEMPUS JEP 02154/94 и проект PHARE BG 9301/03/02 [2].

Експеримент

Фирма "Родопс 2005 ООД" – гр. Търговище има основен предмет на дейност - производство на месо. Тя организира своята работа в кланица за добив на червено месо с производствен капацитет от 30 000 кг трупно свинско месо от 400 броя свине дневно - парено или драно и обработка на всички субпродукти, получени при клането; 4500 кг месо от агнета за една смяна със съответната обработка на субпродуктите и 1200 кг месни заготовки.

Страничните продукти при добива на трупното месо се събират и съхраняват в специализирано хладилно помещение. Кланицата работи на една смяна, осем часа дневно, 250 дни в годината. В кланицата работят на трудов договор 34 души - 26 в производството, 4 в опаковка и 4 в складиране и експедиция. При добив на свинско трупно месо се спазват изискванията на регламенти и нормативни изисквания за здравословни и безопасни условия на труд. Технологичният контрол се осъществява чрез внедрената и функционираща система – НАССР (Анализ на опасностите и контрол на критичните точки). Съоръженията, машините и цялото оборудване в кланицата е изработено или закупено от лицензирани фирми. Снабдено е със сер-

тификати за произход и качество, което изключва замърсяване на готовата продукция.

Инструментите, с които работниците работят се поддържат в отлично хигиенно състояние. За целта са осигурени достатъчно безконтактни мивки и стерилизатори за миене и дезинфекция.

Резултати

Изследвани са трудовите злополуки, регистрирани за периода 2010-2013 година. Установено е, че те са общо 29 на брой. В таблица 1 са изброени причините, довели до тях, а в Диаграма 1 е направено графичното им представяне, от което се вижда, че за изследваните години се отчита тенденция за намаляване на броя им.

Таблица 1. Причини за допускане на трудови злополуки.

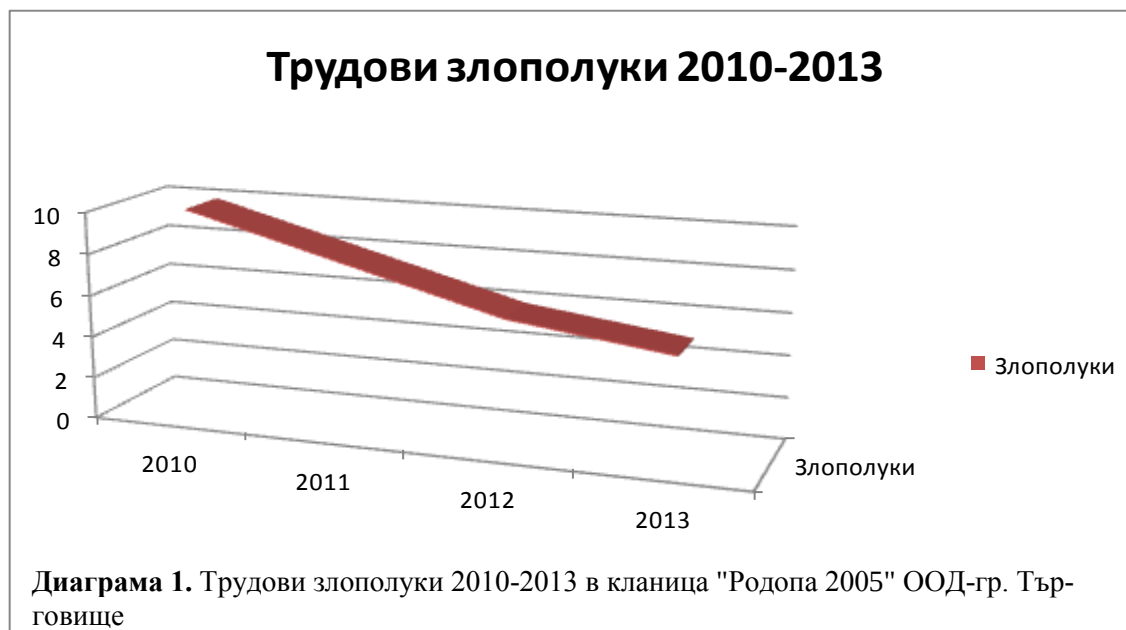
№	Причини	2010	2011	2012	2013	Общо
1	Подхлъзване, спъване, падане	5	4	3	2	14
2	Неспазване правилата за безопасност	1	2	2	2	7
3	ПТП	1	1	--	1	3
4	Други	3	1	1	--	5
5	Общо	10	8	6	5	29

типа: подхлъзване, спъване и падане и не спазване на правилата за безопасност. Установено е, че за последната изследвана година злополуките са най-малко. Това се дължи на подобрените условия на труд, след направената оценка на риска в кланицата: (постепенна подмяна на настилка с по-подходяща), въвеждането на допълнително обучение и на процедури за безопасност.

Направени са анализ и оценка на професионалния риск на осем ключови работни позиции в предприятието. Професионалният риск описва вероятността за възникване на неблагоприятни последици за здравето и безопасността на работещите лица при конкретно въздействие на вредни фактори при работа и степента на последиците [3].

Анализираните работни позиции: Управител, Технологи, Колач, Работник, Портиер, Фактурист, Ръководител обособено производство и Обезкоствач, са избрани така, че реално да представят заетите в работния процес в кланицата хора, те включват работни задължения от разнообразен характер: от административен тип задължения до дейности, които изискват физически усилия и специфични умения.

За оценка на професионалния риск е използвана методика за оценка на риска от конкретни опасности - химически, механични, биологични, електрически,



След направения анализ се вижда, че в по-голямата си част трудовите злополуки са в резултат от злополука на работното място от

причинени от пожар или свързани с околната среда (земетресения и т.н.).

Специално внимание се обръща на биологичната опасност, тъй като, поради естеството на работата съществува риск от разпространението на биологични агенти, причинители на инфекциозни болести – бруцелоза, ботулизъм, хепатит А, салмонелоза, стафилококова болест, трихинелоза, антракс, алергии и др.

Използвайки методиката за оценка на риска при работа, съобразена с основните принципи на идентифициране, анализ и оценка на риска, съдържащи се в Наредба № 5, рискът е изчислен по формулата, където

$$P = P \times E \times F \quad (1)$$

Рискът "R" е произведение от три параметъра: P - вероятност, F - честота на излагане и E - ефект върху здравето и трудоспособността [3, 4]. Определеният по този начин - количествено риск може да бъде отнесен в диапазона от 0,05 до 4000, групирани в пет степени:

1^{ва} степен риск: $R < 20$ – незначителен риск;

2^{ра} степен риск: $20 < R \leq 70$ – овладян на приемливо ниво риск;

3^{та} степен риск: $70 < R \leq 200$ – недостатъчно овладян риск;

4^{та} степен риск: $200 < R \leq 4000$ - висок риск;

5^{та} степен риск: $4000 < R \leq 40000$ - много висок риск

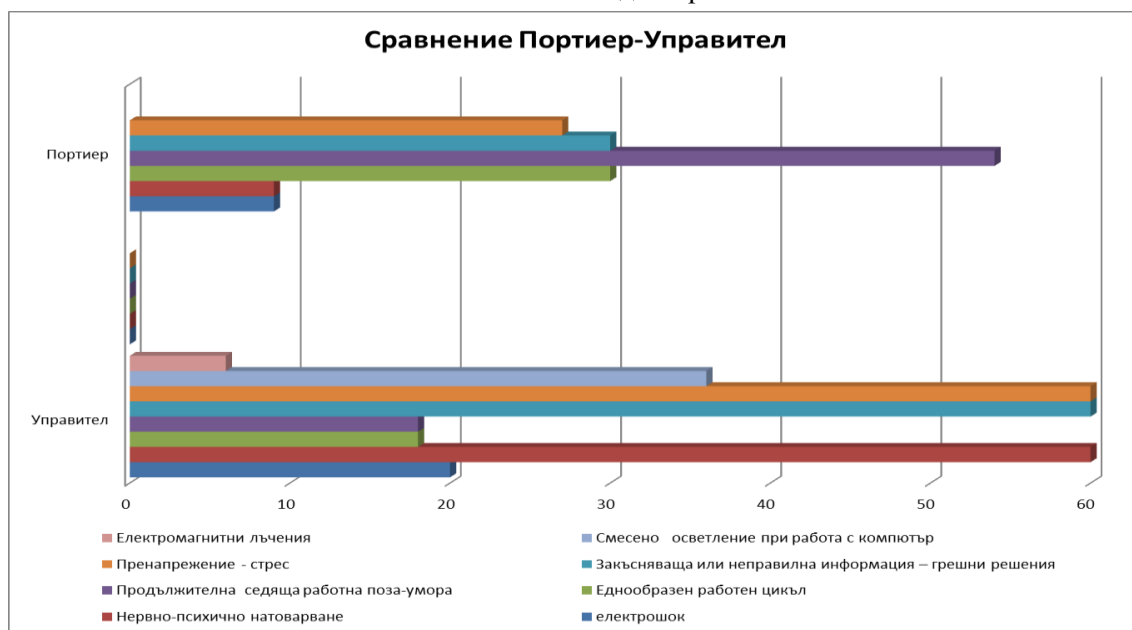
Установено е, че средното ниво на риск за работните позиции е от втора степен, т.е. овладян на едно приемливо ниво риск, който обаче може да се увеличи в бъдеще.

От гледна точка на професионалния риск най-високорисковата позиция в "Родоп 2005"ООД е "Управител", а най-ниско рисковата работна позиция е "Портиер". На фигура 1 този анализ е графично представен и от него става ясно, че позицията "Управител" е професионално натоварена с две опасности повече от позицията "Портиер". Това са опасностите от електромагнитно лъчение и от смесено лъчение при работа с компютър. Освен това опасностите от напрежение, стрес, закъсняла, или неправилна информация и нервно-психическо натоварване са с по-високи стойности. Чрез тази диаграма става ясно, че въпреки, че и двете позиции попадат във втора степен на риска в диапазона 20-70, което означава приемлив за момента риск, работната позиция "Управител" е много по-рискова.

Дърво на отказите за Сценарий "Тежък инцидент с циркуляр"

По метода на Дървото на отказите (грешките) е разработено Дърво на отказите (Фигура 2), в което се изследва сценарий за реализирането на нежелано събитие "Тежък инцидент с циркуляр"[5]. Този сценарий е избран след разговор с Управителя на дружеството и ръководителите на отделните звена.

За него има данни, че е напълно възможен и вероятен в реална обстановка, поради факта, че преди няколко години е имало подобен, но много по-лек инцидент-порязване на същата машина. Дървото на отказите е разработено с фокус върху човека-работника и мястото му в предизвикването и реализиране на едно критично събитие. На базата на така раз-



Фиг.1- Сравнение на професионалния риск на работни позиции "Портиер" и "Управител"

работното дърво на отказите са предложени 39 бариери (Б), които биват два вида – технологични (извършвани от машини) и организационни (извършвани от хора).

Бариери

Б-1 – Добро състояние на ел.инсталацията, след ремонт и добро обслужване.

Б-2 – Спазване на всички инструкции за работа с ел. съоръжения и прибори и цялата ел. инсталация в производството, спазване на вътрешния трудов ред.

Б-3 – Предотвратяване на повреди и профилактика на всичко свързано с ел. инсталация и уреди работещи с ел. ток, създаване на статично електричество, поддръжка, ремонт, спазване на инструкциите.

Б-4 – Отстраняване на грешките, нарушенията и здравословното състояние на работника.

Б-5 – Спазване на инструкциите за работа с електрически циркуляр.

Б-6 – Спазване на всички инструкции свързани с блуждаещи токове, късо съединение и високопреходни съпротивления.

Б-7 – Обучение на персонала (обучителни курсове).

Б-8 – Спазване на инструкциите

Б-9 – Почивка, добро хранене, ниски нива на стрес, достатъчен сън.

Б-10 – Спазване на трудовата дисциплина, всяко действие на оператора е предприето на базата на писана инструкция, визуална или звукова сигнализация.

Б-11 – Спазване на правилата и процедурите за безопасна работа. Функциониращи предпазни средства по апаратите в (производството) и носене на необходимите за работата дрехи, обувки, очила, ръкавици.

Б-12 – Следене на здравното състояние на персонала чрез редовни профилактични прегледи, Следене на психологическото състояние на персонала, Създаване на култура на здравето на персонала,

Б-15 – Прегледи на апаратурата или инструментите работещи с ел. ток

Б-16 –Добра квалификация на персонала, отговарящ за ел. съоръженията и инструментите, Редовни проверки на ел. инсталацията (заземяване и др.)

Б-17 = Б-16

Б-18 – Редовна поддръжка, качествено изработени елементи, осъществяване на контрол.

Б-19 – Спазване на работните инструкции

Б-20 – Следене на инструкциите за правилан монтаж, Осигуряване на контролно отговорно лице

Б-21 – Обучения на персонала, Спазване на работната инструкция, Контрол

Б-24 – Всички важни прибори или сигнализирания да са в работното ползване, Да се премахнат екстремни външни фактори (шум, светлина и др.)

Б-25 – Извършването на действията да не става автоматично, Концентрацията на оператора да е винаги на високо ниво при всяка извършвана дейност (операция).

Б-26 – Осигуряване на ефективно напомняне чрез списъци, сигнализация на видно място, с цел предотвратяване на ситуация, при която да се пропусне действие.

Б-27 – При изпълняването на всяка дейност (извършваща се многократно и в период на дълго време) операторът да провери да не би да е променен някой параметър.

Б-28 – Повишаване на квалификацията (ефективен режим на обучение), Подобряване на условията и средата на труд, Подобряване на сигнализацията и комуникацията

Б-29 – Запознаване на персонала със задълженията им и действията, които трябва да извършват, при установяване на нужда. Осигуряване на подходящ надзор, особено на неопитния работник

Б-30 – Да се правят инструкции за всяка възможна ситуация и да се запознае персонала с нея, При въвеждане на нова операция персоналетът да се инструктира, Създаване на по-ефективен режим на обучение

Б-31 – Създаване на по-разнообразни действия в работния цикъл (а може би и почести, но кратки почивки)

Б-32 – Да се помисли дали няма ненужни правила или процедури, които да се заменят с нови по-разбираеми, Разясняване на причините за използване на тези правила

Б-33 – Да се намали натискът върху персонала, за да действа бързо в нови ситуации

Б-34 - Да се подобри (смени) оборудването с по-подходящо за управление или отчитане на процесите

Б-35 –Да се намали влиянието на метеорологичните условия към условията на работа на персонала

Б-36 – Да се осигури повече обучение за необичайни и извънредни ситуации

Б-37 = Б-36

Б-38 – Да се следи здравното състояние на персонала чрез редовни профилактични

прегледи, Да се следи психологическото състояние на персонала, Да се създаде култура на здравето на персонала
Б-39 = Б 38

Заклучение

В резултат на извършената работа могат да бъдат направени следните изводи:

1. От направения анализ на трудовите злополуки в "Родопа 2005" ООД за годините 2010-2013 е установено, че в по-голямата си част те са причинени от подхлъзване и падане, като общия брой на злополуките е най-нисък през последната изследвана година.

2. След анализа на професионалния риск на осем ключови работни позиции е установено, че средното ниво на риск за работните позиции е от втора степен, т.е. овладян на едно приемливо ниво риск, но може да се увеличи в бъдеще. Установено е, че работната позиция с най-нисък професионален риск е портиер, а с най-висок - управител. Направено е графично сравнение.

3. Въз основа на разгледания сценарий – "Инцидент с циркуляр" е построено дърво на отказите (грешките) и са определени технологичните и организационни бариери водещи до неутрализиране и минимизиране на рисковете в производството.

Литература

1. Закон за здравословни и безопасни условия на труд / 1997 г

2. Перийн П., "Метод за организация, систематизиране и анализ на риска", методическо ръководство, TEMPUS JEP 2154, 1994

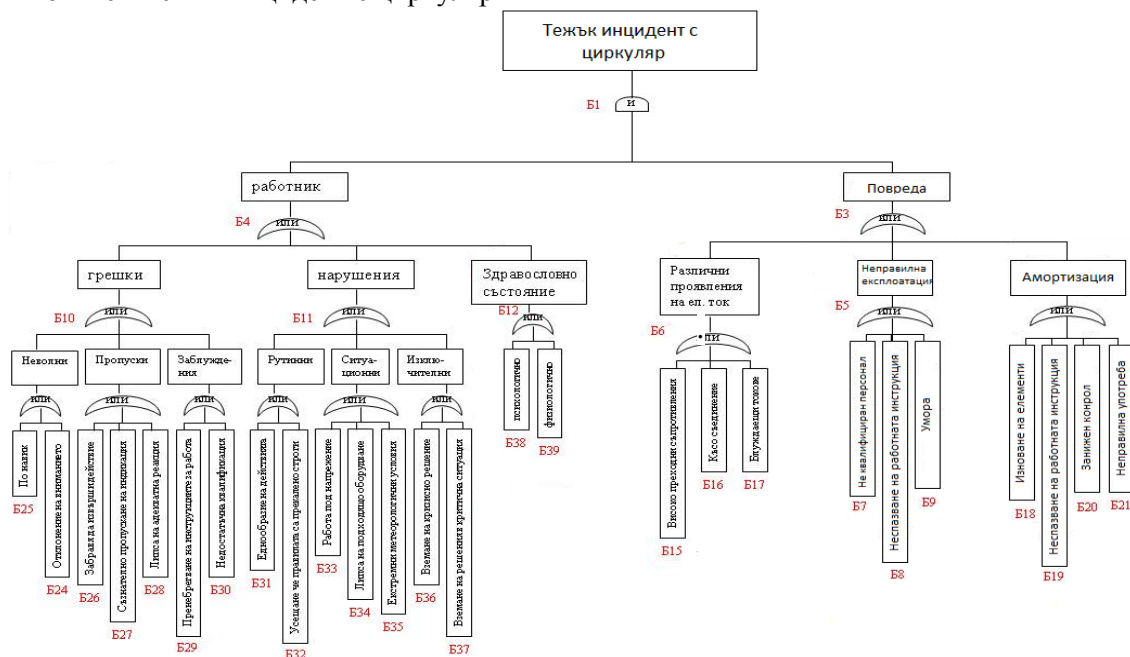
3. Наредба № 5 за реда, начина периодичността за извършване на оценката на риска от 11.05.1999г. на МТПС и МЗ, обнародвана в ДВ бр. 47/1999г.

4. Ценов, Ил., 2000, Ръководство за управление и оценка на риска, София, Ескарго-90.

5. Дютон Н., Ж.Луве "Основни понятия от теория на логическите дървета и дърво на отказите" I част, 1993

Доц. д-р инж. Маруся Любчева
Доц. д-р инж. Петранка Пипева
Ас. д-р инж. Пламена Атанасова
Ас. инж. Сабина Недкова
Инж. Владимир Иванов
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”
Бургас
Катедра: „Основи на химичната технология“
Бургас, ул. „Проф. Якимов 1”
E-mail: sabina_nedkova@abv.bg

Фиг. 2-Дърво на отказите за нежелано събитие - Тежък инцидент с циркуляр





КИНЕТИКА НА НЕИЗОТЕРМНО РАЗЛАГАНЕ НА ПРОДУКТИТЕ ОТ ГЛИКОЛИЗАТА НА ОТПАДЪЧЕН ПОЛИЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И СУРОВ ГЛИЦЕРОЛ

Светлана Гениева, Никола Тодоров, Славка Стамболова

KINETIC OF NON-ISOTHERMAL DEGRADATION OF THE PRODUCTS FROM THE GLYCOLYSIS OF PET WASTE AND CRUDE GLYCEROL

Svetlana Genieva, Nikola Todorov, Slavka Stambolova

ABSTRACT: The thermooxidative degradation kinetics of the products from the glycolysis of PET waste and crude glycerol in air flow has been studied at different heating rates (5, 10, 15 and 20 K min⁻¹) by non-isothermal differential thermal analysis (DTA). The products of glycolysis are compounds with molecular weight, differing in number of terephthalic units and bonded with them glycolic residues. The thermooxidative degradation shows three stages of the process for each of which are determined the most probable mechanism function and the values of apparent activation energy E , pre-exponential factor A in Arrhenius equation, as well as the change of entropy $\Delta S^\ddagger$, enthalpy $\Delta H^\ddagger$, and free Gibbs energy $\Delta G^\ddagger$ for the formation of the activated complex from the reagent are calculated.

Keywords: kinetic, non-isothermal degradation, glycolysis, PET waste

Въведение

Поради голямата якост на опън и здравина, прозрачност, химична устойчивост и лесна преработка полиетилентерефталатът (PET) е предпочитан полимер за производство на бутилки, опаковки за хранителни продукти, аудио и видео касети, фотографски филми, текстилни влакна, настилки и др. Все по-широката му употреба в различни сфери на промишлеността води до значително увеличаване на количествата отпадъчен PET и липса на капацитет за съхранението му в съответните депа. Въпреки, че PET не представлява директна опасност за човешкото здраве се счита за вреден материал поради неговото изключително трудно и бавно разлагане в природата.

Рециклирането на PET е един от най-добрите методи за решение на проблема с натрупването му в депата [1]. Основните методи за рециклиране на PET са: първично (ре-екструдирание), вторично (механично), третично (химично) и четвъртично рециклиране (изгаряне) [2,3]. Най-важно от всички е химичното рециклиране, тъй като при него се получават суровини или мономери.

Деполимеризацията на PET може да се проведе с киселини, основи или вода (хидролиза) [4,5], алкохоли (алкохолиза) [6], амини

(аминолиза) [7], гликоли (гликолиза) [8,9-11] и др. По време на солволизното разцепване на веригата се образуват ценни странични продукти като терефталова киселина, етилен гликол или бис-хидроксиетилен терефталат, които могат да се използват като суровини за производството на други полимери – ненаситени естери [12,13], полиуретан [9, 14,15], епоксидни и алкидри смоли [11,16,17] и др. [18].

Не по-малък екологичен проблем представлява голямото количество отпадъчен глицерол, който се натрупва като страничен продукт при производство на биодизел. Европейските директиви налагат минимум 20% предлагане на биодизел в търговската мрежа, което води до свръхпроизводство на отпадъчен глицерол и нуждата от неговото утилизирание [19]. Провеждането на гликолиза на отпадъчен PET и суров глицерол дава възможност от една страна за решение на екологичен проблем, а от друга – за оползотворяване на технологичен отпадъчен продукт, при което се получават ценни суровини за производството на нови полимерни материали [11].

При проведената гликолиза (Схема 1) се получават съединения с различни молекулни маси, различаващи се основно по броя на терефталовите звена и свързаните с тях гликоливи остатъци – полиестерни полиоли, орга-

нични киселини, циклични олигомери и гликолови етери [10,11].

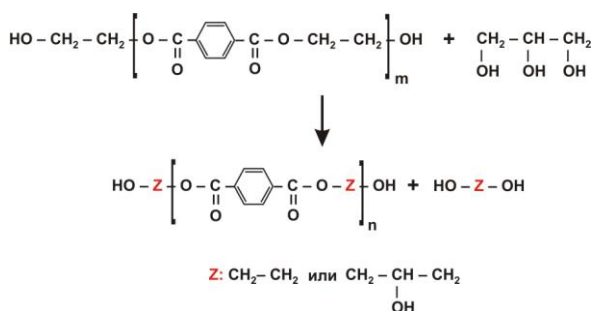


Схема 1. Гликолиза на отпадъчен PET и суров глицерол.

Разликата в разтворимостта на молекулите с различна молекулна маса във вода, дава възможност за разделяне на деполимеризирани продукти на фракции.

В литературата се съобщава за изследване термичното разлагане на различни олигомери [9,20,21], получени след гликолизата на PET, но данните относно кинетиката на термично разлагане на PET деполимеризирани фракции са оскъдни. Кинетичният анализ е важен от една страна за избор на подходящ реактор, оптимизиране на неговия дизайн и условията на работа, а от друга за определяне на най-вероятния механизъм на разлагане [22,23]. Тъй като механизмът на разлагане на полимерите е изключително сложен процес той може да се опише с помощта на серия химични реакции, изразени чрез механизъм на произволно отделяне, разкъсване на веригата и др. [22]. По изчислените кинетични параметри, като скорост на реакцията, активираща енергия и предекспоненциален фактор, може да се съди за механизма на разлагане.

Провеждането на термогравиметричен анализ при неизотермни условия позволява да бъде измерена загубата на маса на продуктите и в съчетание с подходящ математичен апарат при обработката на експерименталните ТГ-криви, снети при една или няколко скорости на линейно повишаване на температурата, да се съди за кинетиката на процеса [22,23]. Намирайки активираща енергия E , предекспоненциалния множител A в уравнението на Arrhenius могат да бъдат изчислени стойностите на изменението на ентропията ($\Delta S^\ddagger$), енталпията ($\Delta H^\ddagger$) и свободната енергия на Gibbs ($\Delta G^\ddagger$) при формиране на активирания комплекс от реагента.

Целта на изследването е да се охарактеризира кинетиката на разлагане на продуктите от гликолизата на отпадъчен PET и суров глицерол в неизотермен режим на нагряване и бъдат определени кинетичните параметри на процеса.

Експеримент

Материали и методи

За отделяне на полиестерните прекурсорни мономери след проведената гликолиза на отпадъчен PET и суров глицерол съдържанието на реактора се охлажда до стайна температура, добавя се 700 cm³ студена дестилирана вода и сместа се филтрува. Филтратът се концентрира при точката на кипене и се охлажда в продължение на 8 часа при температура 4°C. Образувалата се бяла утайка се филтрува, пречиства се чрез преутаяване, суши при 60°C и се обозначава като *фракция А*.

Към неразтворения в студена вода продукт на деполимеризация се добавя 200 cm³ дестилирана вода и се нагрява до кипене при енергично разбъркване. Филтрува се на горещо, а филтратът се охлажда в ледена баня. Получената бяла утайка се филтрува, пречиства, суши при 60°C и се обозначава като *фракция В*.

Неразтвореният при отделяне на фракция В продукт се обозначава като *фракция С*.

Термогравиметричните изследвания са проведени на апарат за диференциален термичен анализ и сканираща калориметрия STA 449 F3 JUPITER на фирма Netzsch, Германия в температурния интервал 298 – 970 K във въздушна среда при четири скорости на нагряване 5, 10, 15 и 20 K/min. Масата на изследваната проба, *фракция В*, е 2,5 – 2,8 mg, а скоростта на подавания въздух 20 ml/min.

Математичен апарат

Основното кинетично уравнение на процеса се записва по следния начин [24,25]:

$$d\alpha/d\tau = k(T)f(\alpha), \quad (1)$$

където α е степента на протичане на реакцията за момент от време τ . Температурната зависимост на скоростната константа на процеса k се описва с уравнението на Arrhenius:

$$k = A \exp(-E/RT), \quad (2)$$

където A е предекспоненциален фактор, E е привидната активираща енергия, T е абсолютната температура, а R е универсалната

газова константа. След заместване на уравнение (2) в уравнение (1) се получава:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

Тъй като скоростта на повишаване на температурата е линейна ($dT/d\tau = q = \text{const}$), може да се запише:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

За реакциите, протичащи с участието на твърди фази, в зависимост от скоростопределящия стадий на процеса, видът на конверсионната функция $f(\alpha)$, е различен и може да се опише най-общо с израза:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p, \quad (5)$$

където m , n и p са емпирични експоненти, една от които според Šesták и Berggren [26] винаги е равна на нула. След заместване на уравнение (5) в уравнение (4), разделяне на променливите и интегриране, се получава:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p} = \frac{A}{q} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Резултатът от решението на левия интеграл зависи от явния вид на функцията $f(\alpha)$ и се отбелязва с $g(\alpha)$. Алгебричните изрази на функцията $f(\alpha)$ и решенията на съответните интегрални $g(\alpha)$ са описани в [25].

Кинетичните параметри може да бъдат определени чрез уравнението на Coats-Redfern [27]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{qE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \cong \ln \frac{AR}{qE} - \frac{E}{RT}, \quad (7)$$

където $g(\alpha)$ е функция, чийто израз зависи от кинетичния модел на протичащата реакция.

Други автори предлагат различни решения на температурния интеграл в уравнение 6, целящи нарастване на прецизността на изчислените кинетични параметри. Mudhusudan-Krishnan-Ninan [28] предлагат следното уравнение:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.921503}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{qR} + 3.772050 - 1.921503 \ln E \right] - 0.120394 \frac{E}{T} \quad (8)$$

Tang et al. [29] предлагат друго кинетично уравнение:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^{1.894661}} \right] = \left[\ln \frac{AE}{qR} + 3.63504095 - 1.894661 \ln E \right] - 1.00145033 \frac{E}{RT} \quad (9)$$

WanJun et al. [30] предлагат друго уравнение, приближено до температурния интеграл на Arrhenius:

$$\ln \left[\frac{g(\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{q(1.00198882E + 1.87391198RT_p)} \right] - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

Уравнения от 7 до 10 дават разлики в определените стойности на активиращата енер-

гия E и предекспоненциалния фактор A , независимо, че е използвана една и съща функция $g(\alpha)$. Критерия за определяне на най-добрата изчислителна процедура е корелационния коефициент на линейна регресия R^2 . Предимството на тези уравнения е, че стойностите на E и A могат да се изчислят само въз основа на една ТГ-крива и скорост на нагриване и да се определи най-вероятния механизъм на разлагане.

Останалите кинетични параметри на процеса може да бъдат изчислени с използването на теорията на активирания комплекс и уравнението на Eyring [31]:

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(\frac{DS^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{DH^\ddagger}{RT}\right), \quad (11)$$

където χ е трансмисионен коефициент, който за мономолекулни реакции е единица; k_B е константа на Boltzmann, h е константа на Plank, $DS^\ddagger$ и $DH^\ddagger$ са съответно изменението на ентропията и енталпията при формиране на активирания комплекс от реагента.

Стойността на изменението на свободната енергия на Gibbs, $\Delta G^\ddagger$ може да се изчисли имайки пред вид връзката между отделните термодинамични функции:

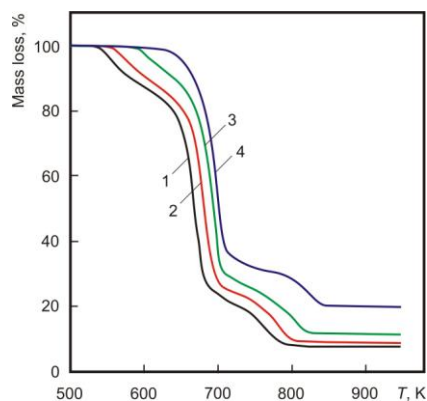
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_p \Delta S^\ddagger \quad (12)$$

Стойностите на $\Delta S^\ddagger$, $\Delta H^\ddagger$ и $\Delta G^\ddagger$ се изчисляват при температура T_p , съответстваща на екстремната точка в хода на DTG кривата и максималната скорост на процеса.

Резултати

Неизотермното разлагане на фракция В протича по три стадия. В първия стадий става разлагане на PET деполимеризиращата фракция, състояща се от различни съединения, производни на глицерола и етиленгликола. Следствие на високата температура, получените олигомери частично полимеризират и образуват PET. Във втория стадий, в който загубата на маса най-голяма (66-75%), протича разлагане на образувалия се PET, а в третия стадий – изгаряне на продуктите от деструкцията му: терефталова киселина и нейни естери, бензоена киселина, p -заместена бензоена киселина, нисши олигомери на PET и полициклически ароматни въглеводороди [20,21].

На фиг. 1 са представени експерименталните ТГ криви на разлагане на фракция В при скорост на нагриване 5, 10, 15 и 20 K/min.

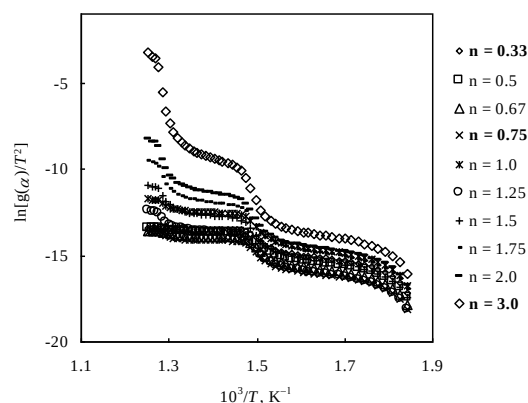


Фиг. 1. ТГ-криви на разлагане на *фракция В* при скорост на нагриване 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15 и 4 – 20 K/min.

От фигурата се вижда, че с увеличаване на скоростта на нагриване, ТГ-кривите се изместват към по-високите температури. При високите скорости на нагриване, особено 20 K/min, първия стадий на разлагане не е дефиниран, а следствие високата температура *фракция В* веднага полимеризира и започва разлагане на образувалия се PET.

При изследване на термоокислителното разлагане на PET чрез диференциално сканираща калориметрия (DSC) [30] е изчислено, че стойността на привидната активираща енергия на процеса е 117 kJ mol⁻¹. Други автори [31], изследвайки същия процес при четири скорости на нагриване намират, че процесът е комплексен и се състои от най-малко три припокриващи се етапа с активиращи енергии съответно 100 – 120 kJ mol⁻¹, 185 – 200 kJ mol⁻¹ и 140 – 145 kJ mol⁻¹. Въз основа на термогравиметичен анализ, проведен във въздушна и инертна среда, за активиращата енергия на разлагане на изходен чист PET са изчислени стойности на E_A съответно 155 и 126 kJ mol⁻¹ [32].

Получените експериментални ТГ-криви са обработени по изчислителната процедура на *Coats-Redfern* и уравненията за безмоделен механизъм с различни стойности на n [25] (Фиг.2).



Фиг. 2. Кинетични криви на неізотермно разлагане на *фракция В* при 5 K/min.

Най-висок коефициент на линейна регресия R^2 за трите стадия на разлагане на *фракция В* се получава при порядък на реакцията съответно $n = 3$, $n = 0.33$ и $n = 0.75$. Въз основа на уравнения 7 и 8 и линейната зависимост на $\ln[g(\alpha)/T^2]$ и $1/T$, от наклона на правата е изчислена стойността на активиращата енергия E_A , а от отреза на ординатната ос – предекспоненциалният фактор A в уравнението на *Arrhenius*. За сравнение в табл. 1. са представени стойностите на тези два параметъра за трите стадия на разлагане, получени по изчислителните процедури на *Coats-Redfern* и *Mudhusudanan-Krishnan-Ninan*.

Таблица 1. Кинетични параметри на неізотермно разлагане на *фракция В*, получени по уравнения 7 и 8

	<i>Coats-Redfern</i>		<i>Mudhusudanan-Krishnan-Ninan</i>	
	E_a , kJ mol ⁻¹	A , min ⁻¹	E_a , kJ mol ⁻¹	A , min ⁻¹
$q = 5$ K/min				
$n = 3$	80.41	5.11×10^5	80.79	9.15×10^5
$n = 0.33$	79.64	6.57×10^4	80.07	1.19×10^5
$n = 0.75$	25.69	0.813	26.18	1.50
$q = 10$ K/min				
$n = 3$	85.64	8.18×10^5	86.02	1.47×10^6
$n = 0.33$	89.77	2.83×10^5	90.22	5.13×10^5
$n = 0.75$	11.91	0.023	12.47	0.05
$q = 15$ K/min				
$n = 3$	–	–	–	–
$n = 0.33$	97.05	7.98×10^5	97.48	1.44×10^6
$n = 0.75$	7.36	0.01	7.86	0.01
$q = 20$ K/min				
$n = 3$	–	–	–	–
$n = 0.33$	172.86	5.35×10^{11}	173.31	9.68×10^{11}
$n = 0.75$	3.89	0.002	4.43	0.004

От табл. 1 се вижда, че стойностите на E_A и A нарастват с увеличаване скоростта на

нагриване, като при 15 и 20 K/min първи стадий отсъства. Същественият етап в разлагането на фракция В се явява деструкцията на образуваните се при високотемпературната полимеризация на олигомерите PET. Активиращата енергия на процеса нараства от 80 до 173 kJ mol⁻¹, а порядъкът на предекспоненциалния фактор от 10⁴ до 10¹¹. Стойностите на активиращата енергия за третия стадий на процеса са най-ниски, поради изключително лесното изгаряне и овъгляване на продуктите на разлагането на PET. Високите стойности на *A* са доказателство за образуван нестабилен активен комплекс, а ниските – за формиране на много стабилен активен комплекс.

Използвайки стойностите на *E_A* и *A*, получени по изчислителната процедура на *Mudhusudanan-Krishnan-Ninan* и зависимостта на ln(kh/χk_BT) и 1/T в уравнение 11, от наклона на правата е изчислено изменението на енталпията Δ*H*[‡], а от отреза на ординатната ос – изменението на ентропията Δ*S*[‡] при формиране на активирания комплекс от реагента. Стойностите на тези два параметъра за трите стадия на разлагане на фракция В, както и стойността на изменението на свободната енергия на *Gibbs* Δ*G*[‡], изчислена по уравнение 12, са представени в табл. 2.

Таблица 2. Кинетични параметри на разлагане на фракция В

Параметър	I стадий <i>n</i> = 3.0	II стадий <i>n</i> = 0.33	III стадий <i>n</i> = 0.75
<i>E_A</i> , kJ mol ⁻¹	86.02	90.22	12.47
<i>A</i> , min ⁻¹	1.47×10 ⁶	5.13×10 ⁵	0.05
Δ <i>S</i> [‡] , J mol ⁻¹ K ⁻¹	-1465.9	-765.1	-618.6
Δ <i>H</i> [‡] , kJ mol ⁻¹	-611.2	-301.5	-221.8
Δ <i>G</i> [‡] , kJ mol ⁻¹	194.9	222.0	259.7

Отрицателните стойности на Δ*H*[‡] показват, че разлагането на PET деполимеризиращата фракция В и в трите стадия е екзотермен процес. Отрицателните стойности на Δ*S*[‡] означават, че активирания комплекс е по-организирана структура спрямо реагента и реакцията може да се класифицира като бавна [25]. Положителните стойности на Δ*G*[‡] показват, че разлагането не е спонтанен процес.

Заклучение

Съгласно редица изследвания [30-32] разлагането на полимери е сложен, комплексен процес, състоящ се от няколко припокриващи се етапа. В настоящото изследване разлагането на PET деполимеризиращата фракция В протича в три етапа: 1) разлагане на гликолизни-

те продукти и високотемпературна полимеризация на олигомерите; 2) деструкция на формирания при това PET с образуване на различни газови продукти; и 3) тяхното изгаряне и овъгляване. Въз основа на кинетичните модели на *Coats-Redfern* и *Mudhusudanan-Krishnan-Ninan* е определен най-вероятния механизъм на процесите и са изчислени стойностите на активиращата енергия *E_A* и предекспоненциалния множител *A* в уравнението на *Arrhenius*, както и изменението на ентропията Δ*S*[‡], енталпията Δ*H*[‡] и свободната енергия на *Gibbs* Δ*G*[‡] при формиране на активирания комплекс от реагента. За кинетиката на разлагане на фракция В най-съществен се явява втори стадий, при който протича разлагане на PET, образуван в първия стадий. Изчислената стойност на активиращата енергия 90.22 kJ mol⁻¹ е по-ниска спрямо намерените от други автори 117 – 155 kJ mol⁻¹ [30-32]. Разликата се дължи на факта, че тези автори изследват кинетиката на термично разлагане на изходен PET, а в нашето изследване PET се образува следствие термичната полимеризация на олигомерите.

Литература

1. Syariffuddeen A. A., A. Norhafizah, A. Salmiaton, 2012 “Glycolysis Of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) Waste Under Conventional Convection-Conductive Glycolysis”, *International Journal of Engineering Research & Technology*, 1(10), pp. 1-8.
2. Marinković A.D., T. Radoman, E.S. Džunuzović, J.V. Džunuzović, P. Spasojević, B. Isailović, B. Bugarski, 2013 “Mechanical properties of composites based on unsaturated polyester resins obtained by chemical recycling of poly(ethylene terephthalate)”, *Chemical industry*, 67(6), pp. 913-922.
3. López-Fonseca R., I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, L. Flores-Giraldo, J.I. Gutiérrez-Ortiz, 2011 “Kinetics of catalytic glycolysis of PET wastes with sodium carbonate”, *Chemical Engineering Journal*, 168, pp. 312-320.
4. Kao, C., W. Cheng, B. Wan, 1998 “Investigation of alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis”, *Journal of Applied Polymer Science*, 70, pp. 1939-1945.
5. Karayannidis, G.P., A.P. Chatzlagvoustis, D.S. Achilias, 2002 “Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure tereph-

thalic acid by alkaline hydrolysis”, *Advances in Polymer Technology*, 21, pp. 250-259.

6. Goto, M., H. Koyamoto, A. Kodama, T. Hirose, S. Nagaoka, B.J. McCoy, 2002 “Degradation kinetics of polyethylene terephthalate in supercritical methanol”, *AIChE Journal*, 48, pp. 136-144.

7. Tawfik, M.E., S.B. Eskander, 2010, “Chemical recycling of poly-(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine, Sorting of the end products”, *Polymer Degradation Stability*, 95, pp. 187-194.

8. Purohit, J., G. Chawada, B. Choubisa, M. Patel, B. Dholakiya, 2012 “Polyester Polyol Derived From Waste Poly (Ethylene Terephthalate) for Coating Application on Mild Steel”, *Chemical Sciences Journal*, Vol. 2012: CSJ-76, pp. 1-7.

9. Kathalewar, M., N. Dhopatkar, B. Pacharane, A. Sabnis, P. Raut, V. Bhawe, 2013 “Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetic and preparation of polyurethane coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 76, pp. 147-156.

10. Pardal F., G. Tersac, 2006 “Kinetics of poly(terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. I. Evolution of liquid and solid phases”, *Polymer Degradation Stability*, 91, pp. 2840-2847.

11. Todorov, N., D. Todorova, 2014 “Research on the possibility to utilize crude glycerol and waste polyethylene terephthalate for production of alkyd resins, *International Journal of Scientific Research, Environment Science*, 3(10), pp. 188-190.

12. Vaidya, U.R., V.M. Nadkarni, 1987 “Unsaturated polyester resins from poly (ethylene terephthalate) waste-synthesis and characterization”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 26, pp. 194-198.

13. Aslan, S., B. Immirzi, P. Laurienzo, 1997 “Unsaturated polyester resin from glycolized polyethylene terephthalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin”, *Journal of Material Science*, 32, pp. 2329-2336.

14. U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, 1988 “Polyester polyols for polyurethanes from PET waste: kinetics of polycondensation”, *Journal of Applied Polymer Science*, 35, pp. 775-785.

15. Roy, P.K., R. Mathur, D. Kumar, C.Rajagopal, 2013 “Tertiary recycling of poly(ethylene terephthalate) waster for production of polyurethane-polyisocyanurate foams”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1, pp. 1062-1069.

16. A.F. Atta, A.M. El-Kafrawy, M.H. Aly, A.A. Abdel-Azim, 2007 “A new epoxy resin based on recycled poly (ethylene terephthalate) as organic coatings”, *Progress in Organic Coatings*, 58, pp. 13-22.

17. Karayannidis, G.P., D.S. Achilias, I.D. Sideridou, D.N. Bikiaris, 2005, “Alkyd resins derived from glycolized waste poly (ethylene terephthalate)”, *European Polymer Journal*, 41, pp. 201-210.

18. Atta, A.M., S.I. Elnagdy, M.E. Abdel-Raouf, S.M. Elsaed, A.A. Abdel-Azim, 2005, “Compressive properties and curing behaviour of unsaturated polyester resins in the presence of vinyl ester resins derived from recycled poly (ethylene terephthalate)”, *Journal of Polymer Research*, 12, pp. 373-383.

19. Leoneti, A.B. , V. Aragão-Leoneti, 2012 “Glycerol as a by-product of biodisel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol”, *Renewable Energy*, 45, pp. 138-145.

20. Wang, H., Y. Liu, Z. Li, X. Zhang, S. Zhang, Y. Zhang, 2009 “Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids”, *European Polymer Journal*, 45, pp. 1535-1544.

21. Levchik, S.V., E.D. Weil, 2004 “A review on thermal decomposition and combustion of thermoplastic polyesters”, *Polymer for advanced technologies*, 15, pp. 691-700.

22. Saha, B. A.K. Maiti, A.K. Ghoshal, 2006 “Model-free method for isothermal and non-isothermal decomposition kinetics analysis of PET sample”, *Thermochimica Acta*, 444, pp. 46-52.

23. Kinoshita, R. Y. Teramoto, H. Yoshida, 1993 “TG-DTA/FT-IR method for analyzing thermal decomposition mechanism of polyesters”, *Journal of Thermal Analysis*, 40, pp. 605-611.

24. Genieva, S.D., L.T. Vlaev, A.N. Atanassov, 2010 “Study of the thermooxidative degradation kinetics of poly(tetrafluoroethene) using iso-conversional calculation procedure”, 99(2), pp. 551-561.

25. Vlaev, L.T., V.G. Georgieva, S.D. Genieva, 2007 “Products and kinetics of non-isothermal decomposition of vanadium(IV) oxide compounds”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(3), pp. 805-812.

26. Šesták, J., G. Berggren, 1971 “The study of the kinetics of mechanism of solid-state reactions at increasing temperature”, *Thermochimica Acta*, 3, pp. 1-12.

27. Coats, A.W., J.P. Redfern, 1964 "Kinetic parameters from thermogravimetric data", *Nature*, 35, pp. 1464-1468.
28. Madhusudanan, P.M., K. Krishnan, K.N. Ninan, 1993 "New equations for kinetic analysis of non-isothermal reactions", *Thermochimica Acta*, 221, pp. 13-21.
29. Tang, W., Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, 2003 "New approximate formula for Arrhenius temperature integral", *Thermochimica Acta*, 408, pp. 39-43.
30. Jabarin, S.A., E.A. Lofgren, 1984 "Thermal stability of polyethylene terephthalate", *Polymer Engineering & Science*, 24, 1056-1063.
31. Coney, J.D., M. Day, D.M. Wiles, 1983 "Thermal degradation of poly (ethylene Terephthalate): A Kinetic analysis of thermogravimetric Data", *The Journal of Applied Polymer Science*, 28, 2887-2895.
32. Granzow, A., R.G. Firrillo, A. Wilson, 1977 "The effect of elemental red phosphorus on the thermal degradation of poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Applied Polymer Science*, 21, 1687-1697.
-

Светлана Гениева, Никола Тодоров, Славка Стамболова
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”–
Бургас
Катедра „Неорганична и аналитична химия”,
ЦНИЛ
e-mail: sgenieva@btu.bg



ФОТООКИСЛИТЕЛНО РАЗРУШАВАНЕ С УВ-СВЕТЛИНА НА ПОЛИПРОПИЛЕН, ИНИЦИИРАНО ОТ ЖЕЛЕЗЕН (III) АЦЕТИЛАЦЕТОНАТ КАТО ПРО-ОКСИДАНТ

Стилияна Михалева, Димитрина Кирякова, Атанас Атанасов

PHOTOOXIDATIVE DEGRADATION WITH UV- LIGHT OF POLYPROPYLENE, INDUCED BY IRON (III) ACETYLACETONATE AS PRO-OXIDANT

Stiliyana Mihaleva, Dimitrina Kiryakova, Atanas Atanassov

ABSTRACT: Exposure to UV- light for one hour for the films based on polypropylene leads to a decrease in elongation at break from 630 to 230%. In contrast, for the materials containing pro-oxidant, the loss of elongation was significant between 1 and 5 hours irradiation. The sharp decrease, proved the effectiveness of this additive in promoting the chain scission of the polymer used. It was found that all the films with or without pro-oxidant, retained its strength. The samples containing 2 mmol/kg iron (III) acetylacetonate had carbonyl index three times higher than that of the non-irradiated polymer. This was due to the ability of transition metal ions to catalyze the degradation of the polypropylene films. The initial temperature of degradation, maximum rate of decomposition and final temperature of decomposition decreased as a result of the photooxidative degradation process. This reduction was associated with the formation of oxidation products with low molecular mass. It can be concluded that the photooxidative degradation of polypropylene films may be accelerate by using 2 mmol/kg iron (III) acetylacetonate, and thus it was possible to obtain a compositions with a controlled period of decomposition.

Keywords: Polypropylene, pro-oxidant, UV- irradiation, degradation.

Въведение

Широката употреба на полипропилен (ПП) в различни области на промишлеността, както и в ежедневието под формата на различни изделия, е причина за натрупването на пластмасови отпадъци. Те представляват сериозен източник на замърсяване [1]. В последните години интензивно се работи по създаването на фоторазграждащи се полимери. С изтичане на срока на експлоатацията им, те лесно се усвояват от микроорганизмите в околната среда [2–4].

Въглеводородите, включително ПП, са склонни към окисление, особено при излагане на слънчева светлина и то в UV- област. Окислението води до формиране на междинни групи, като хидропероксиди и пероксиди, както и функционални групи – алкохолни, алдехидни, кето- и карбоксилни групи. Степента на окисление се определя от различни параметри, интензивността на слънчевата светлина, дължината на вълната на експозиция, наличието на третични въглеродни атоми, типа и вида на използваните адитиви във филмите и др.

Абсорбцията на UV-светлина, която притежава подходяща енергия за разкъсване на химични връзки в главната полимерна верига, води до инициране, което води до разрушаването на полимерите. То протича по верижно-норадикалов механизъм, при което се формират първоначалните радикали. Механизмът на фотоокислителното разрушаване при облъчване с UV- светлина включва цикъл на авто-окисление, който протича на няколко стадия: инициране, нарастване и завършване на нарастването на веригата [5–8].

Инициаторите на фоторазрушаването на полимера може да се въведат при неговото получаване, преработка или употреба. Групите, въведени при синтез (остатъци от катализатори, ненаситени и карбонилни групи) и други фоточувствителни групи, въведени в полимерите при преработка и употреба (пероксиди, хидропероксиди и карбонилни групи), са изключително фотохимично активни. Известно е, че те са инициатори на фотореакции, протичащи по Norrish I и Norrish II механизъм. Всички те водят до фоторазрушаване чрез абсорбиране на енергия от UV-спектъра или те самите стават инициатори на

фотоокислителни реакции (в случая карбонилните и хидропероксидните групи). Наличието им силно зависи от метода и условията на получаването на полимерите [9].

Съществуват различни методи, чрез които метали и/или метални йони се въвеждат в полимерните материали. Болшинството от търговско произвежданите полимери съдържат замърсявания от метални йони, въведени в тях като следи от катализатори [10]. Те най-често са причина за ускореното разрушаване [11]. Метали също могат да бъдат въведени под формата на йони или комплекси с цел ускоряване на окислението [12–17]. Има и случаи, в които металите взаимодействат с полимерната система и действат като забавители на окислението [11].

Целта на настоящата работа е да се проследи влиянието на железен ацетилацетонат $\text{Fe}(\text{асас})_3$ като про-оксидант при облъчване с УВ- светлина на филми от полипропилен.

Експеримент

Материали

За получаване на филмите е използван прахообразен полипропилен (ПП), производство на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД с температура на топене $\sim 160^\circ\text{C}$, индекс на стопилка 2,25 g/10 min (190°C , 2,160 kg) и плътност 0,910 g/cm³.

Про-оксидант: железен ацетилацетонат $\text{Fe}(\text{асас})_3$ с химична формула $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, температура на топене $180 - 183^\circ\text{C}$, моларна маса 353,17 g/mol и плътност 5,24 g/cm³, продукт на Merck, Германия.

Получаване на композиции

Композициите, съдържащи ПП и 2 или 4 mmol/kg про-оксидант, са хомогенизирани в лабораторен смесител тип MPW-802 (Полша) при скорост 10 s⁻¹ в продължение на 15 min. Съставите са пресовани на лабораторна преса тип РНІ (Англия) между алуминиево фолио при следните условия: дебелина на образците 200 μm , температура 190°C ; време на затопяване 2 min, налягане при пресоване 22 МПа и скорост на охлаждане $40^\circ\text{C}/\text{min}$.

УВ- експозиция

Получените композиции под формата на филми с дебелина около 200 μm са облъчени

с УВ-светлина с дължина на вълната в интервала 185 – 254 nm от пет лампи по 8 W при стайна температура в продължение на 1, 5, 10 и 20 часа.

Диференциалносканираща калориметрия (DSC)

Отнасянията при стапяне и кристализация на образците с маса около 4 mg в азотна атмосфера са анализирани чрез симултантен термичен анализатор „STA 449F3 Jupiter“ (Netzsch, Германия) при следните условия: първо нагриване от 20 до 200°C при скорост $12^\circ\text{C}/\text{min}$, последващо охлаждане до 20°C и повторно нагриване до 600°C при същата скорост. Степента на кристалност на образците е изчислена при $\Delta H_{100\%} = 209 \text{ J/g}$ за 100% кристален ПП.

Фурие трансформираща инфрачервена спектроскопия (FT-IR)

Образците под формата на фолия с дебелина 25 – 35 μm са анализирани чрез спектрофотометър на фирмата „Bruker“ (Германия) в интервала $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ с Tensor 27. С цел изясняване на влиянието на добавката от про-оксидант върху фоторазрушаването на полипропилен (степената на окисление) е определен карбонилния индекс на образците. Той е изчислен като отношение на абсорбцията на карбонилните групи при 1715 cm^{-1} и тази при 973 cm^{-1} [18].

Деформационно-якостни свойства

Якостта, относителното удължение при опън и другите характеристики на изходния ПП и фолиата, съдържащи 2 или 4 mmol/kg железен ацетилацетонат, са определени на динамометър „INSTRON“, модел 4203 (Англия), при скорост 50 mm/min и стайна температура.

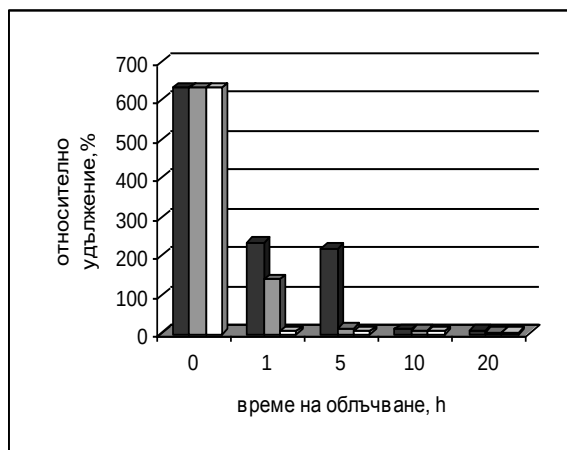
Резултати и обсъждане

Има два основни фактора, които оказват влияние върху понижаването на механичните свойства на полимерните материали. Първият е времето на експозиция с УВ-светлина, а вторият – процентното съдържание на използвания про-оксидант. В повечето случаи увеличаването на времето на експозиция води до драстично понижаване на якостните свой-

ства, докато увеличаването на концентрацията на адитив не винаги предизвиква понижаване на якостните свойства.

За определяне степента на разрушаване на полимерните материали редица автори използват относителното удължение [19, 20].

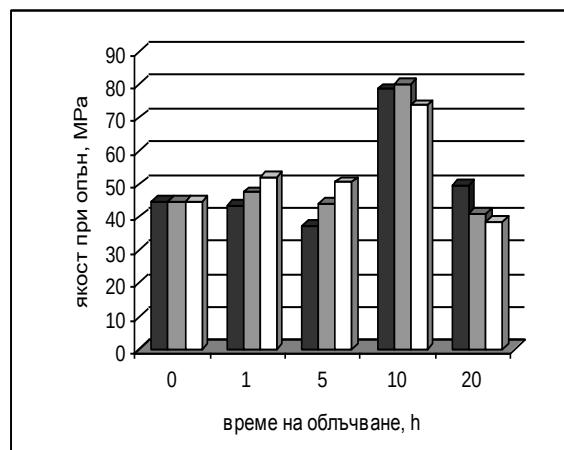
На **Фиг. 1** е показана зависимостта на относителното удължение (ε , %) на изходен необлъчен полипропилен и материали на негова основа, съдържащи 2 и 4 mmol/kg Fe(асас)₃, в зависимост от времето на облъчване.



Фиг. 1. Зависимост на относителното удължение при опън на фолия от изходен ПП (■) и фолия, съдържащи 2 (■) и 4 (□) mmol/kg Fe(асас)₃

Вижда се, че изходният ПП има относително удължение 630%, като при облъчване в продължение на 1 h с UV- светлина то се понижава до около 230%. За композициите, съдържащи 2 и 4 mmol/kg Fe(асас)₃ при същото време на облъчване, относителното удължение е 140 и 10%, съответно. С увеличаване на времето на експозиция за композициите с 2 и 4 mmol/kg Fe(асас)₃ този показател има стойности от 4 до 6%. Рязкото понижаване на ε до почти нулеви стойности показва протичането на процеси на разкъсване на главната верига на макромолекулата на ПП. Възможно обяснение на наблюдаваното явление е, че по време на фотоокислителното разрушаване на ПП в началните етапи на разрушаване се наблюдават единствено морфологични промени в полимера, без каквито и да е химични. За разлика от изходните филми, при материалите на основа ПП, съдържащи про-оксидант, загубата на относително удължение е значителна още при 1 и 5 часа време на облъчване. Това означава, че филмите на тяхна основа са негодни за приложение в практиката.

Друг параметър за оценка на степента на окисление на полимерите е якостта им при опън [21]. Изменението на този показател от времето на облъчване с UV-светлина за изходния ПП и филмите на негова основа с железен (III) ацетилацетонат, е показано на **Фиг. 2**. Вижда се, че при малките времена на облъчване филмите от ПП не показват промяна в стойностите за якостта при опън. С увеличаване на времето на облъчване, якостта се увеличава. Това се дължи на протичането на процеси на омрежване в полимерните вериги [22]. При достигане 20 h време на облъчване якостта при опън намалява 2 пъти, в сравнение с тази при 10 h време на облъчване. Това понижение вероятно се дължи на факта, че в полипропиленовите филми започват да протичат процеси на деструкция.



Фиг. 2. Зависимост на якостта при опън на фолия от изходен ПП (■) и фолия, съдържащи 2 (■) и 4 (□) mmol/kg Fe(асас)₃

Всички изследвани материали, с или без про-оксидант, запазват якостта си в границите 35 – 50 МПа.

Инфракчервената спектроскопия е един от методите за определяне на структурните промени, които настъпват в материалите в резултат на фоторазрушаването. Във FT-IR спектрите на всички образци на основа ПП и тези, съдържащи като про-оксидант железен (III) ацетилацетонат, преди и след експозиция с UV- светлина, са наблюдавани промени. Те са резултат от фоторазрушаването и са организирани до областите, свързани с наличие на хидропероксидни и хидроксилни групи (3600 – 3200 cm⁻¹), карбонилни групи (1800 – 1650 cm⁻¹) и областта (1300 – 800 cm⁻¹), свързана с наличието на двойни връзки и кристалността на ПП [23, 24]. Поради това, че посочените

групи са чувствителни при раз-рушаване, чрез сравняване на абсорбциите на тези пикове може да се съди за окислителното разрушаване на чистия ПП [24].

От литературата е известно, че абсорбционните връзки при 840, 974, 1166, 1455 и 2720 cm^{-1} са свързани с характеристичните пикове за ПП [18, 25–27] и те може да се използват за изчисляване на индексите на разрушаване. Най-често се използва пика при 973 cm^{-1} , който съответства на валентните трептения на $-\text{CH}_3$ групите [21] и остава непроменен по време на разрушаването. Посоченият пик се наблюдава и при напълно атактния и при изотактния ПП, което означава, че той съответства на аморфната област в полимера [28].

За филмите от ПП и тези с про-оксидант $\text{Fe}(\text{асас})_3$ при различните времена на облъчване са изчислени стойностите на карбонилния индекс (CI) по начин, описан в експерименталната част. Изходните филми от необлъчен ПП показват стойности на карбонилния индекс от 0,085. Този показател нараства с повишаване на времето на експозиция и с използването на посочената добавка, ускоряваща фотоокислителната деструкция на ПП. Тогава в полипропиленовите образци настъпват физични и морфологични промени, което улеснява протичането на окислителните реакции. Образците с 2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$ показват 3 пъти по-висок CI от този на изходните ПП филми след облъчване с УВ-светлина в продължение на 1 час.

Повишаването на CI е пропорционално на количеството на про-оксидант във филмите и времето на експозиция. Това се дължи на способността на преходните метали да катализират разрушаването на ПП филми по свободнорадикалов механизъм [17, 29, 30]. Железните йони играят роля на катализатор при фотоокислението. Каталитичното влияние на металните йони може да се разгледа по два начина. Единият е, че тези йони могат да бъдат сенсibiliзатори или стабилизатори на фотоокислителното разрушаване на полиолефините, в зависимост от природата на йоните. Много метални йони, съществуващи в три валентни състояния като кобалт, манган, хром и желязо ускоряват процеса на разрушаване. Счита се, че железните йони са чувствителни при фотоокислителни реакции. Каталитичното им действие при деструкцията на ПП филми се дължи на техния относително голям окислително-редукционен потен-

циал. Може да се очаква, че те участват полесно в реакции на разрушаване на хидропероксидите до радикали, които след това претърпяват β -разкъсване.

Може да се обобщи, че експозицията с УВ-светлина на ПП филми с про-оксидант, предизвиква окислително разрушаване. Това се потвърждава от значителното увеличение на CI , наблюдавано във всички образци с 2 или 4 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$. Това показва, че фотоокислителната деструкция на ПП филми може да се ускори с използване на железен (III) ацетилацетонат като про-оксидант. Чрез използване на различно количество от него във филмите е възможно да се получат композиции с контролиран срок на разрушаване.

В Таблица 1 са показани термичните свойства на образците от ПП. Изходният необлъчен ПП се топи при температура (T_m) 164,0°C и има степен на кристалност (α , %) 43,5%. За композициите с про-оксидант, облъчени в продължение на 1 и 10 часа, T_m на полимерната матрица е 163,5 и 162,2°C съответно. Степента на кристалност на филмите от ПП, при добавянето към тях на про-оксидант и увеличаване на времето на експозиция е в границите 43 – 46%. Температурата на кристализация T_c не се променя и е 113 – 114°C.

Таблица 1. DSC- характеристики на изходен ПП и филми на негова основа с $\text{Fe}(\text{асас})_3$

Образец	T_m (°C)	α (%)	T_c (°C)	α (%)
Изходен ПП	164,0	42,7	114,0	43,5
ПП+2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$, облъчен 1 час	163,5	43,7	113,8	46,5
ПП+2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$, облъчен 10 часа	162,2	44,4	113,6	43,0

Установено е, че температурите на начало (T_d^i), максимална скорост (T_d^{max}) и край на деструкция (T_d^f) за фолиата с 2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$ и време на експозиция 1 час се понижават (Таблица 2). Това понижение може да бъде свързано с формираните окислителни продукти с ниска молекулна маса, притежаващи с по-ниски температури на разлагане. Такава зависимост при фотоокисление е докладвана и за полиетилен с добавки от про-оксиданти, в сравнение с чистия полимер [3, 31–34]. Наблюдаваното понижение на термичната стабилност при облъчените образци

вероятно се дължи на по-голямото количество фракции с ниска молекулна маса и основно кислородсъдържащи/оокислени групи. В резултат от фотооокислението филмите от ПП деструктират при по-ниски температури.

Таблица 2. Термични свойства изходен ПП и филми на негова основа с $\text{Fe}(\text{асас})_3$

Образец	T_d^i (°C)	$T_d^{\max}$ (°C)	T_d^f (°C)
Изходен ПП	394	443	462
ПП+2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$, облъчен 1 час	389	440	458
ПП+2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$, облъчен 10 часа	398	446	463

Термогравиметричните резултати потвърждават, че фотооокислението на филмите от ПП се ускорява с използване на 2 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$ като про-оксидант, както е установено и от FT-IR спектроскопия и относителното удължение при опън.

Заклучение

Получени са филми от полипропилен със съдържание на 2 и 4 mmol/kg $\text{Fe}(\text{асас})_3$. Филмите с дебелина около 200 μm са облъчени с УВ-светлина с дължина на вълната в интервала 185 – 254 nm. На получените образци са определени деформационно-якостните свойства и са охарактеризирани чрез FT-IR спектроскопия. Наблюдава се повишаване на карбонилния индекс и понижаване на относителното удължение при опън на фолиата съдържащи 2 mmol/kg железен ацетилацетонат, спрямо тези на изходния полимер. Това показва, че про-оксидант добавката е подходяща при фоторазграждането на полипропилен.

Литература

1. Garcira-Montelongo, X. L., A. Martinez-de la Cruz, S. Varquez-Rodriguez et al. 2003. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling mechanical properties. *Polymer Degradation and Stability*, 82, 1: 37–46.
2. Abrusci, C., J. L. Pablos, T. Corrales, et al. 2011. Biodegradation of photo-degraded mulching films based on polyethylenes and stearates of calcium and iron as pro-oxidant additives. *International & Biodegradation*, 65, 3: 451–459.

3. Muthukumar, T., A. Aravinthan, D. Mukesh. 2010. Effect of environment on the degradation of starch and pro-oxidant blended polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 4: 1988–1993.
4. Rosa, D. S., D. Grillo, M.A.G. Bardi et al. 2009. Mechanical, thermal and morphological characterization of polypropylene/biodegradable polyester blends with additives. *Polymer Testing*, 28, 8: 836–842.
5. Gugumus, F. 2000. Physico-chemical aspects of polyethylene processing in an open mixer. Discussion of hydroperoxide formation and decomposition. *Polymer Degradation and Stability*, 68, 3: 337–352.
6. Hoang, E. M., N. S. Allen, C. M. Liauw et al. 2006. The thermo-oxidative degradation of metallocene polyethylenes. Part 1: Long-term thermal oxidation in the solid state. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 6: 1356–1362.
7. Roy, P. K., P. Surekha, C. Rajagopal et al. 2007. Studies on the photo-oxidative degradation of LDPE films in the presence of oxidised polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 6: 1151–1160.
8. Singh, B., N. Sharma. 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 3: 561–584.
9. Dilara, P. A., D. Briassoulis. 2000. Degradation and stabilization of low-density polyethylene films used as greenhouse covering materials. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 76, 4: 309–321.
10. Allen, N. S., M. Adge. 1992. Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization. Springer.
11. Osawa, A. 1998. Role of metals deactivators in polymer degradation. *Polymer Degradation and Stability*, 20, 10: 203–236.
12. David, C., M. Trojan, A. Daro, W. Demarteau. 1992. Photodegradation of polyethylene: comparison of various photoinitiators in natural weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 37, 3: 233–245.
13. Freitas, A. R., G. J. Vidotii, A. F. Rubira et al. 2005. Polychloroprene degradation by a Photo-Fenton process. *Polymer Degradation and Stability*, 87, 3: 425–432.
14. Kaczmarek, H., A. Sionkowska, A. Kaminska et al. 2001. The influence of transition metal salts on photo-oxidative degradation of poly (ethylene oxide). *Polymer Degradation and Stability*, 73, 3: 437–441.
15. Roy, P. K., P. Surekha, C. Rajagopal et al. 2005. Effect of benzil and cobalt stearate on

the aging of low-density polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 3: 577–585.

16. Roy, P.K., S.Titus, P Surekha et al. 2008. Tulsi E, Deshmukh C, Rajagopal C. Degradation of abiotically aged LDPE films containing pro-oxidant by bacterial consortium. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 10: 1917–1922.

17. Sekine, Y., K. Fujimoto. 2003. Catalytic degradation of PP with an Fe/activated carbon catalyst. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 5, 2: 107–112.

18. Vijayakumar, C. T., R Chitra, R Surender et al. 2013. Development of photodegradable environment friendly polypropylene films. *Plastic and Polymer Technology*, 2, 1: 22–37.

19. Hoekstra, H. D., J. L. Spoormaker, J. Breen. 1997. Mechanical and morphological properties of stabilized and non-stabilized HDPE films versus exposure time. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 247, 1: 91–110.

20. Jabarin, S. A., E. A. Lofgren. 1994. Photooxidative effects on properties and structure of high density polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 53, 411–423.

21. Rajakumar, K., V. Sarasvathy, A. Thamarai-chelvan et al. 2010. Effect of Iron Carboxylates on the Photodegradability of Polypropylene. I. Natural Weathering Studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, %: 2601–2612.

22. Torikai, A., S. Asada, K. Fueki. 1986. Photodegradation of crosslinked polyethylene. *Polymer. Photochemistry*, 7, 1: 1–11.

23. De Paoli, M. A. 2008. *Degradation and Stabilization of Polymers*. Chemkeys, Brasil.

24. Wang, X., YU W, Nie Q et al. 2011. A real-time study on the evolution of the degradation of polypropylene during mixing process. *Journal of Applied Polymer Science*, 121, 2: 1220–1243.

25. Baumhardt-Neto, R.; M. A. De Paoli. 1993. Mechanical degradation of polypropylene: effect of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 40, 1: 59–64.

26. Horrocks, A. R., J. Mwila, M. Miraftab, et al. 1999. The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 65, 1: 25–36.

27. Katbab, A., A. Moushirabadi. 1991. Post-irradiation degradation of polypropylene: Com-

parison of hindered aromatic phenole and amine as gamma-stabilizer I. *Radiation Physics and Chemistry*, 38, 3: 295–301.

28. Burfield, D. R., P. S. T. Loi. 1986. Approaches to the Problem of Tacticity Determination in Polypropylene. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 25, pp. 387–406.

29. Bikaris, D., J. Prinos, C. Perrier, et al. 1997. Thermoanalytical study on the effect of EAA and starch on the thermooxidative degradation of LL DPE. *Polymer Degradation and Stability*, 57, 3: 313–324.

30. Grant, M. H. 1991. *Encyclopedia of Chemical Technology* Vol. 8, New York: Wiley.

31. Corti, A., S. Muniyasamy, M. Vitali et al. 2010. Oxidation and biodegradation of polyethylene films containing pro-oxidant additives: synergistic effects of sunlight exposure, thermal aging and fungal biodegradation. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 6: 1106–1114.

32. Corti, A., M. Sudhakar, E. Chiellini. 2012. Assessment of the whole environmental degradation of oxo-biodegradable linear low density polyethylene (LLDPE) films designed for mulching applications. *Journal of Polymer and the Environment*, 20, 1007–1118.

33. Pablos, J. L., C. Abrusci, I. Marín et al. 2010. Photodegradation of polyethylenes: comparative effect of Fe and Ca-stereates as pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 10: 2057–2064.

34. Roy, P. K., P. Surekha, C. Rajagopal et al. 2006. Accelerated aging of LDPE films containing cobalt complexes as prooxidants. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 8: 1791–1799.

Atanas Atanasov, Prof.,
Assen Zlatarov University, Department of Material Science, aatanasov@btu.bg.
Dimitrina Kiryakova, Assoc. Prof.,
Assen Zlatarov University, Department of Material Science, dskiryakova@abv.bg.
Stiliyana Mihaleva, Ph. D student,
Assen Zlatarov University, Department of Material Science, stelapm@abv.bg.



КИНЕТИКА НА ИЗВЛИЧАНЕ НА КАРОТЕНОИДИ ОТ КОЖИЦИ НА БЪЛГАРСКИ СОРТОВЕ ДОМАТИ – МОДЕЛИРАНЕ НА ПРОЦЕСА

Цветко Прокопов, Милена Николова

KINETICS OF THE EXTRACTION OF CAROTENOIDS FROM THE PEELS OF THE BULGARIAN TOMATO VARIETIES – PROCESS MODELING

Tsvetko Prokopov, Milena Nikolova

ABSTRACT: Carotenoids, as a nutraceutical compounds, were extracted from tomato peels of Bulgarian varieties “Stela” and “Karobeta” (harvest 2014). The extraction kinetics was mathematically described using the first order model, the mass transfer model and Peleg’s model to understand the physicochemical behavior of the extraction. Samples were extracted using acetone in solid/liquid ratio 1:10 g/cm³ at 20±1°C, and analysed using UV-VIS spectrophotometry. All kinetic models gave a good fit to the experimental data but the best one was Peleg’s model, having the highest R^2_{adj} and the lowest errors RMSE and χ^2_{red} values. All the models confirmed that the extraction for 30 min provided optimal carotenoids yield.

Keywords: recovery, lycopene, β -carotene, tomato wastes, kinetic modeling

Въведение

Каротеноидите са едни от най-важните природни пигменти, които придават ярко жълт до червен цвят на много плодове, зеленчуци, цветя, листа и др. От групата на каротеноидите, β -каротена и ликопена са типични каротени, на които се дължи оцветяването на множество плодове и зеленчуци, като домати, моркови, папая, розов грейпфрут, розова гуава, шипки, тиква и др.

Съдържанието на ликопен в промишлените сортове домати зависи от сорта и степента на зрелост и варира от 3 до 6 mg/100g, а количеството на β -каротен достига до 5 mg/100g (Певичарова, Тодоров, 2002).

По данни на ООН за 2012 г., производството на пресни домати в света възлиза на 161,8 млн. тона, а в страните от ЕС-27 на 15,2 млн. тона. Производството на домати в България за същата година е в размер на 94016 тона. Според ФАО, 65-85% от произведените пресни домати се преработват в консервирани храни (FAOSTAT, 2014). При промишлена преработка на домати се отделят 10-40% отпадъчни продукти, основно семена и кожици, което създава голям екологичен проблем (Al-Wandaw, Abdul-Rahman, Al-Shaikhly, 1985). Тези продукти обаче съдържат ценни биологично активни вещества, поради което представляват значителен интерес за храни-

телната индустрия (Kalogeropoulos, Chiou, Pyriochou, 2012). Установено е, че в кожиците на домати се съдържат между 3 и 4 mg/100g ликопен (Navarro-Gonzalez, Garcia-Valverde, Garcia-Alonso, Periago, 2011).

През последните години усилено се работи върху разработването на методи и технологии за оползотворяване на получените от преработката на домати отпадъчни продукти, чрез извличане на съдържащите се в тях ценни съставки, каквито са каротеноидите, и влагането им като добавки в различни хранителни и козметични продукти. Имайки предвид благоприятните ефекти на тези съставки върху човешкото здраве, дълбочинното оползотворяване на доматените отпадъци ще доведе от една страна до повишаване качеството на живот, а от друга, до по-добро решаване на екологичните проблеми свързани с отпадъците.

В практиката се прилагат различни методи за екстракция на каротеноиди от домати и доматени продукти. При повечето методи се използват органични разтворители, като хлороформ, ацетон, хексан, петролев етер, етилацетат, етанол и др. Освен това, с цел повишаване на добива и подобряване стабилността на екстрактите, често се прилагат смеси от тези разтворители (Strati, Oreopoulou, 2014).

Българските сортове домати „Сте́ла“ и „Каробета“ са едни от широко използваните за преработка в различни продукти. Устано-

вено е, че най-високи добиви на каротеноиди от кожиците на тези домати се постигат при екстракция с ацетон (Nikolova, Prokоров, Ganeva, Pevicharova, 2014).

За проектиране на технологичните съоръжения, оптимизиране на извличането и за управление на времето и енергията за протичане на процеса се използват различни модели, получени при математическо описание на екстракцията „твърдо тяло-течност“. В практиката се прилагат множество математически подходи за моделиране процеса на извличане на биологично активни вещества от растителни суровини. Обикновено за повечето криви на екстракция са приложими: законът на Фик за дифузията, кинетични и други емпирични уравнения (Дамянова, Ташева, Колева, Стоянова, 2014; Попова, Ташева, Стоянова, 2014; Poojary, Pasamonti, 2015; Strati, Oreopoulou, 2011).

В литературата липсват данни за математическо описание на екстракцията на каротеноиди от отпадъчни продукти, които се получават при преработката на български сортове домати. Ето защо, целта на настоящата работа е да се изследва кинетиката на извличане на каротеноиди от кожици на българските сортове домати „Степа“ и „Каробета“ и да се моделира екстракционният процес.

Материали и методи

Суровини. За провеждане на изследването са използвани български сортове домати „Степа“ и „Каробета“, отгледани при полски условия на територията на ИЗК „Марица“ – Пловдив, реколта 2014 г. Плодовете са реколтирани от предварително маркирани растения в средата на характерния за сорта беритбен период и са транспортирани в лабораторията на УХТ-Пловдив в рамките на 24 h.

Химикали. Екстракцията на каротеноидите е проведена с ацетон (ч.з.а.).

Обработка на суровината. След сортиране, пресните домати са бланширани при 95°C за 2 min, охладени на течаща вода и обелени ръчно. Получените домати са изсушени при 25±1°C в сушилен шкаф, след което са смлени фино с помощта на лабораторна мелачка (Bosh MKM6003, Германия) и пресети през сито с диаметър на отворите 1 mm. Изсушените и смлени кожици са съхранявани в стъклени буркани, обвити с алуминиево фолио, затворени с метални капачки,

при температура -20±1°C до извършване на експериментите.

Екстракция на каротеноиди. Количество от 1 g сухи домати кожици, след темпериране, се претеглят на аналитична везна в йодна колба от 250 cm³, обвита в алуминиево фолио. В колбата се прибавя ацетон в съотношение 1:10 g/cm³ спрямо суровината и колбата се затваря. След това се провежда екстракция с помощта на магнитна бъркалка (400 rpm) за определено време (5, 10, 15, 30 и 40 min), при температура 20±1°C. Получените екстракти се филтруват през филтърна хартия MN640de и се подлагат на анализ за определяне на каротеноиди.

Определяне добивът на каротеноиди. Добивът на каротеноиди в получените екстракти е определен по спектрофотометричен метод на Manuclyan, (1991). Екстинкцията на пробите е измервана с помощта на UV-VIS спектрофотометър Helios Omega, САЩ, в кювети с оптичен път 1 cm, при две дължини на вълната $\lambda_1 = 448 \text{ nm}$ и $\lambda_2 = 472 \text{ nm}$, срещу ацетон. Резултатите са изразени в mg/100g.

Моделиране на екстракцията. За моделиране на екстракционния процес са използвани следните три математически модела (Poojary, Pasamonti, 2015):

1) Кинетичен модел от първи порядък. Масовият баланс на каротеноидите за единичен обем течност по време на екстракцията може да се опише чрез следното уравнение:

$$\frac{dC_s}{dt} = -k(C_m - C_s), \quad (1)$$

където: C_m – концентрация на каротеноиди в суровината, mg/100g;

C_s – концентрация на каротеноиди в екстракта, mg/100g;

t – време за екстракция, min;

k – обща скоростна константа на екстракция, min⁻¹.

Чрез интегриране на уравнение (1) при гранични условия $C_s = 0$ при $t = 0$ и $C_m = C_{eq}$, се получава уравнението:

$$C_s = C_{eq}(1 - \exp^{-kt}), \quad (2)$$

където: C_{eq} – равновесна концентрация, mg/100g.

2) Масообменен кинетичен модел. Моделът се основава на уравнението на Фик за дифузията, което има вида:

$$\frac{\delta C_s}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}, \quad (3)$$

където: C – концентрация на каротеноиди, mg/100g;

t – време за екстракция, min;

D – коефициент на дифузия, m^2/min ;

x – разстояние на дифузия, m.

Ако частиците на изследваната матрица се приемат като идеални сфери и моделът се приложи за равновесно състояние при $C_\infty \rightarrow C_{eq}$, се получава следното уравнение от първи порядък:

$$\ln\left(\frac{C_{eq}}{C_{eq} - C}\right) = K_{obs}t + a, \quad (4)$$

където: C – концентрация на каротеноиди, в екстракта, mg/100g;

t – време за екстракция, min;

C_{eq} – равновесна концентрация на каротеноиди, mg/100g;

K_{obs} – обща скоростна константа, min^{-1} ;

a – константа на модела.

3) Модел на Peleg. Уравнението на този модел има следния вид:

$$C_t = C_0 + \frac{t}{k_1 + k_2 t}, \quad (5)$$

където: C_t – концентрация на каротеноиди, в екстракта, mg/100g;

t – време за екстракция, min;

C_0 – начална концентрация на каротеноиди в екстракта, mg/100g;

k_1 – скоростна константа, $min.100g/mg$;

k_2 – капацитетна константа, 100g/mg;

При $C_0 = 0$, уравнението придобива вида:

$$C_t = \frac{t}{k_1 + k_2 t}, \quad (6)$$

Скоростта на екстракция (B_0 , mg/100g.min) и равновесната концентрация на каротеноиди

(C_{eq} , mg/100g) се определят по формулите:

$$B_0 = \frac{1}{k_1}, \quad (7)$$

$$C_{eq} = \frac{1}{k_2}. \quad (8)$$

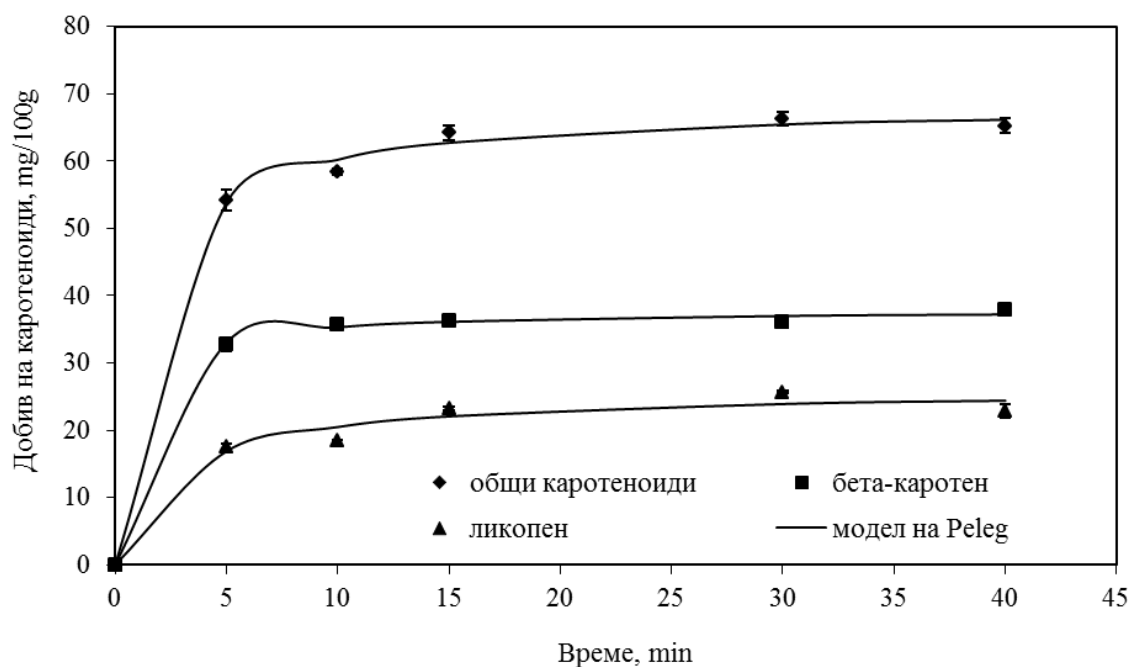
За оценка на приложимостта на моделите и избор на подходящ модел за описание на получените експериментални кинетични данни са използвани коефициентът на детерминация (R_2), коригираният коефициент на детерминация (R_{adj}^2), стойностите на корен квадратен от средноквадратичната грешка (RMSE) и квадрата на редуцираната чигрешка (χ^2_{red}).

Статистическа обработка. Всички експерименти са проведени при трикратни повторения. Определени са средните стойности и стандартните отклонения. За сравняване на получените средни стойности и определяне на статистически значимите разлики са приложени еднофакторен дисперсионен анализ (ANOVA) и множествен тест на Дънкън, при ниво на доверие 95% ($p < 0,05$). Регресионните анализи са проведени с помощта на компютърен софтуер Sigma Plot 11.0 (Systat Software, Inc.).

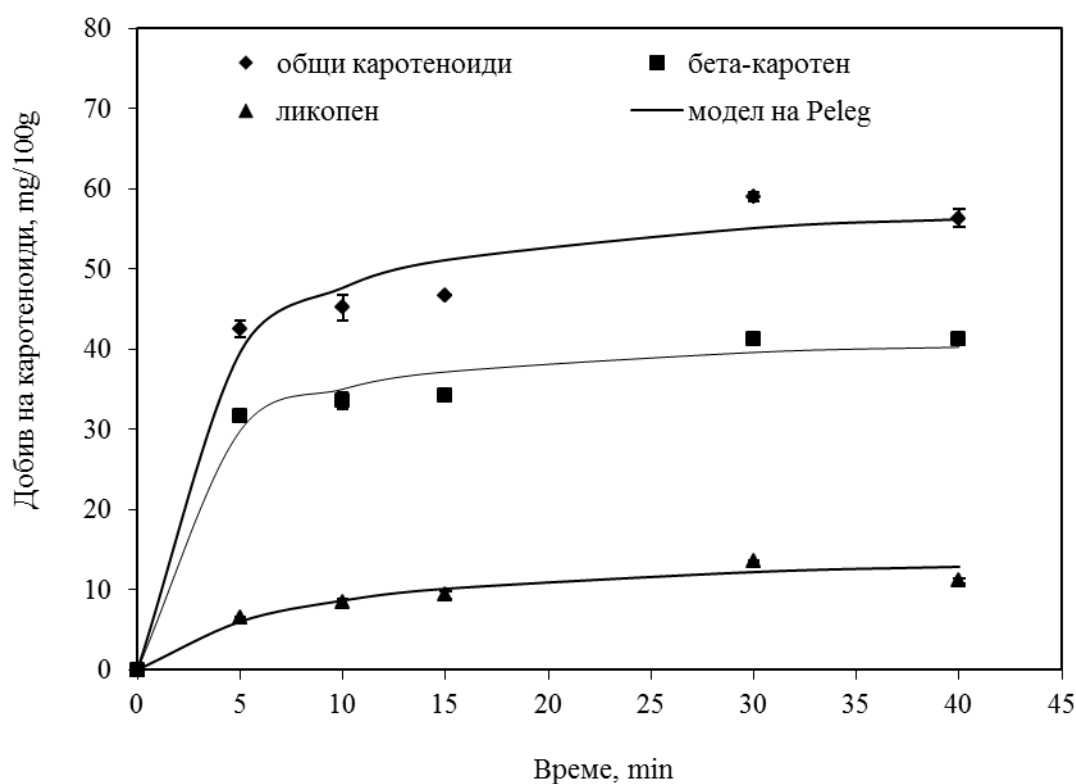
Резултати и обсъждане

В предишно наше изследване, чрез HPLC анализ, е установено, че в изсушени кожици на български домати от сортове „Стела“ и „Каробета“ (реколта 2014 г.) основно се съдържат каротеноидите ликопен, бета-каротен и лутеин. В сорт „Стела“ съдържанието на ликопен и бета-каротен е съответно 167,9 и 293,4 mg/100g, докато в сорт „Каробета“ преобладава бета-каротена (155,5 mg/100g) в сравнение с ликопена (14,5 mg/100g). Съдържанието на лутеин в кожиците на тези домати е съответно 13,6 и 9,3 mg/100g (Nikolova et al., 2014).

На фигури 1 и 2 е представена кинетиката на извличане на каротеноиди от кожиците на двата изследвани сорта домати и симулационните криви по модела на Peleg.



Фиг. 1. Кинетика на извличане на каротеноиди от кожици на български домати сорт „Сте́ла“ с ацетон и симулационни криви по модела на Peleg



Фиг. 2. Кинетика на извличане на каротеноиди от кожици на български домати сорт „Ка-робета“ с ацетон и симулационни криви по модела на Peleg

Резултатите от проведения нелинеен регресионен анализ относно приложението на трите кинетични модела за описание на полу-

чените експериментални данни за екстракцията на каротеноиди от доматиените кожици са представени в таблици 1 и 2. Получените

стойности на коефициента на детерминация, коригираният коефициент на детерминация и

на изчислените грешки на моделите са отразени в таблица 3.

Таблица 1. Параметри на кинетични модели за описание на извличането на каротеноиди от кожици на български домати сорт „Степа“

Вид каротеноид	Модел от първи порядък		Масообменен модел			Модел на Peleg			
	C _{eq} , mg/100g	k, min ⁻¹	C _{eq} , mg/100g	K _{obs} , min ⁻¹	a	C _{eq} , mg/100g	k ₁ , min.100g/mg	k ₂ , 100g/mg	B ₀ , mg/100g.min
Общи каротеноиди	64,5	0,34	64,5	0,34	0,002	68,5	0,0199	0,0146	50,3
Ликопен	23,8	0,22	23,8	0,22	0,011	26,1	0,1045	0,0383	9,6
Бета-каротен	36,6	0,45	36,6	0,45	0,0001	37,9	0,0196	0,0264	51,0

Таблица 2. Параметри на кинетични модели за описание на извличането на каротеноиди от кожици на български домати сорт „Каробета“

Вид каротеноид	Модел от първи порядък		Масообменен модел			Модел на Peleg			
	C _{eq} , mg/100g	k, min ⁻¹	C _{eq} , mg/100g	K _{obs} , min ⁻¹	a	C _{eq} , mg/100g	k ₁ , min.100g/mg	k ₂ , 100g/mg	B ₀ , mg/100g.min
Общи каротеноиди	54,2	0,25	54,2	0,24	0,013	59,9	0,0425	0,0167	23,8
Ликопен	12,8	0,11	12,9	0,20	0,023	15,4	0,5039	0,0651	19,8
Бета-каротен	38,7	0,29	38,7	0,29	0,007	42,4	0,0040	0,0236	20,2

Таблица 3. Стойности на коефициента на детерминация (R^2), коригираният коефициент на детерминация (R^2_{adj}) и на грешките RMSE и χ^2_{red} на кинетични модели за описание на извличането на каротеноиди от кожици на български домати сорт „Степа“ и „Каробета“

Вид каротеноид	R^2			R^2_{adj}			$RMSE$			χ^2_{red}		
	M ₁	M ₂	M ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₁	M ₂	M ₃	M ₁	M ₂	M ₃
	Сорт „Степа“											
Общи каротеноиди	0,994	0,994	0,994	0,991	0,989	0,991	2,07	2,91	2,07	0,12	0,40	0,12
Ликопен	0,968	0,968	0,974	0,959	0,946	0,968	1,68	1,67	1,5	0,23	0,34	0,17
Бета-каротен	0,998	0,998	0,998	0,997	0,997	0,998	0,66	0,66	0,59	0,02	0,03	0,02
	Сорт „Каробета“											
Общи каротеноиди	0,956	0,956	0,979	0,945	0,926	0,973	4,5	4,5	3,12	0,69	1,02	0,33
Ликопен	0,967	0,968	0,972	0,959	0,946	0,965	1,07	1,08	1,06	0,22	0,28	0,16
Бета-каротен	0,963	0,964	0,984	0,954	0,939	0,980	2,95	2,94	1,93	0,39	0,59	0,17

Забележка: M₁ – модел от първи порядък, M₂ – масообменен модел, M₃ – модел на Peleg

Данните за количествата на екстрахирани-те каротеноиди като функция на времето (фиг. 1 и 2) показват, че при всички опити количеството на екстрахирани каротеноиди нараства бързо в началото на екстракцията (5-10 min), след което се наблюдава бавно увеличаване до достигане на равновесие (10-40 min). Тази закономерност вероятно се дължи на факта, че по време на началния етап на екстракция, когато разтворителят прониква в твърдото вещество, възниква много висок концентрационен градиент, което обуславя голямата скорост на масообмен на каротеноидите между твърдата и течна фракция. С

увеличаване на времето за екстракция, масообменният процес се затруднява поради намаляване на движещата сила на концентрационния градиент. Подобна закономерност е установена и от други изследователи при екстракция на ликопен от домати пресовки със или без семки (Poojary et al., 2015; Strati et al., 2011).

Резултатите от таблици 1 и 2 показват, че върху скоростта на екстракция влияят както вътрешната дифузия, така и разтворимостта на каротеноидите в органичния разтворител. Анализът на статистическите показатели (табл. 3) показва, че и трите кинетични моде-

ла описват много добре получените експериментални данни с коефициент на детерминация R^2 от 0,956 до 0,998. Стойностите на коригираният коефициент на детерминация R^2_{adj} са най-високи, а изчислените грешки RMSE и χ^2_{red} са най-ниски при модела на Peleg, в сравнение с другите два модела.

Получените кинетични данни за екстракцията на каротеноиди от кожици на изследваните сортове домати и статистическата обработка на резултатите показват, че след 30 минутна екстракция добива на каротеноиди в екстракта се променя незначително ($p < 0,05$). Следователно може да се приеме, че оптималното време за извличане на каротеноидите при условията на проведените експерименти е 30 min.

Заклучение

За оптимизиране на времето за екстракция на каротеноиди от кожици на български домати от сортове „Стела“ и „Каробета“ е използвано моделиране на кинетиката на извличане. Въз основа на изследваните кинетични модели е определено, че най-подходящото време за провеждане на екстракцията с ацетон при температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ и съотношение суровина/разтворител $1:10 \text{ g/cm}^3$ е 30 min. Установено е, че моделът на Peleg е най-подходящ за описание на извличането на каротеноиди от кожици на изследваните сортове домати в сравнение с масообменния модел и кинетичния модел от първи порядък. Изчислените стойности на грешките са най-ниски, а стойностите на коригираният коефициент на детерминация са най-високи при модела на Peleg, в сравнение с останалите два модела.

Литература

1. Певичарова, Г., Т. Тодоров. 2002. „Биологична стойност на български и чужди сортове детерминантни домати“, Сборник с доклади „IV-та национална научно-техническа конференция с международно участие Екология и здраве“. Пловдив, с. 51-54.

2. Дамянова С., С. Ташева, А. Колева, А. Стоянова. 2014. Кинетика екстрагирования дубильных веществ из эфирномасличных растениях. 1. Листья пауловнии, боярышника обыкновенного и боярышника восточного, *Международная научно-практическая конференция “Инновационное развитие пищевой,*

легкой промышленности и индустрии гостеприемства”, Алматы (Казахстан), 134-136.

3. Попова В., С. Ташева, А. Стоянова. 2014. Кинетика на екстракция на дъбилни вещества от етеричномаслени растения. 3. Листа от тютюн. *Юбилейна международна научна конференция 70 години Институт по Тютюна и Тютюневите изделия*, Марково, 95-101.

4. Al-Wandawi, H., M. Abdul-Rahman, K. Al-Shaikhly. 1985. Tomato processing wastes as essential raw material source. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 33: 804-807.

5. FAOSTAT. 2014. www.faostat.fao.org.

6. Kalogeropoulos, N., A. Chiou, V. Pyriochou. 2012. Bioactive phytochemicals in industrial tomatoes and their processing byproducts. *LWT-Food Science and Technology*, 49:213-216.

7. Manuelyan, H. 1991. Express methods for assessing the carotenoid composition of tomato fruits, In: Kallo G. (Ed.) *“Genetic improvement of tomato”*, Spring-Verlag, pp. 193-195.

8. Navaro-Gonzalez, I., V. Garcia-Valverde, J. Garcia-Alonso, M.J. Periago. 2011. Chemical profile, functional and antioxidant properties of tomato peel fiber. *Food Research International*, 44:1528-1535.

9. Nikolova, M., Ts. Prokopov, D. Ganeva, G. Pevicharova. 2014. Effect of treatment parameters on the carotenoid extraction from tomato peels of Bulgarian industrial varieties. *Journal Food and Environment Safety of the Suceava University*, XIII, 4:283-289.

10. Poojary, M., P. Pasamonti. 2015. Extraction of lycopene from tomato processing waste: Kinetics and modelling. *Food Chemistry*, 173:943-950.

11. Strati, I., V. Oreopoulou. 2011. Effect of extraction parameters on the carotenoid recovery from tomato waste. *International Journal of Food Science & Technology*, 46, 1:23-29.

12. Strati, I., V. Oreopoulou. 2014. Recovery of carotenoids from tomato processing by-products – a review. *Food Research International*, FRIN-05507, 11, <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2014.09.032>.

Цветко Прокопов, доц. д-р инж.,
Милена Николова, ас. докторант
Университет по хранителни технологии
Катедра „Инженерна екология“
Адрес бул. „Марица“ № 26, 4000 Пловдив

e-mail: tsvetko_prokopov@abv.bg



МОДЕЛИРАНЕ НА ПАСИВНА СИСТЕМА НА ЧЕТВЪРТ МОДЕЛ НА АВТОМОБИЛ С MATLAB ВЪВ ВРЪЗКА СЪС СЕМИНАРНИ УПРАЖНЕНИЯ ПО ТЕОРИЯ НА АВТОМОБИЛА

Юлиан Петров, Лилия Станева, Станчо Едрев

MODELLING OF PASSIVE SYSTEM OF QUARTER CAR MODEL WITH MATLAB IN RELATION TO SEMINAR EXERCISES IN THEORY OF AUTOMOBILE

Yulian Petrov, Liliya Staneva, Stancho Edrev

ABSTRACT: A mathematical model is developed for investigating passive system of quarter car model. The program has been created in the MATLAB environment by using interactive tools for setup and presenting the results. The program is supplemented with a graphical interface allowing for the input and correction of data by the user, and visualization of the obtained results in analytic and graphic form.

Keywords: natural frequency, vehicle model, Matlab, passive car model, quarter car model, modelling passive system, guide, automobile, exercises, seminar

Увод

Съгласно (Кунчев, Павлов, 2010; Creed, Kahawatte, Varnhagen, 2010), скоростта на движението на автомобила зависи пряко от качеството на окачващата система. При окачването е целесъобразно да се използва значително по-сложен математически апарат отколкото приетите в други области от теорията на автомобила. Ето защо в днешни дни, много рационално се използват възможностите на компютърните симулации за анализ и изследване на окачванията. Тези програмни пакети обаче, създават изключително сложни модели, които понякога са прекалено детайлизирани. Това дава основание на други изследователи да създават свои собствени модели на окачване, които да дават по добра възможност за анализ на влиянието на различни фактори.

За плавното проектиране на окачването е необходимо да се определят стойностите на физичните величини, характеризиращи трептенията на каросерията на автомобила и чрез тях да се даде оценка за плавността на движението му. При неправилно подбрани параметри, може да се доведе до нарушаване на комфорта по време на движение на автомобила и обратно. Съществуват различни стандарти и справочници (ISO 2631-1:1997, Кунчев, 1998)

за оценка на трептенията и плавността на движенията.

Окачващите системи се състоят от:

- еластичен елемент;
- амортизатор, т.нар демпфиращ елемент;
- направляващ апарат;
- еластични елементи;
- виброизолатори;
- напречен стабилизатор;

При управляемите окачвания, съществува и регулиращо устройство.

Съгласно (Морчев, 1983) окачването трябва да отговаря на следните изисквания:

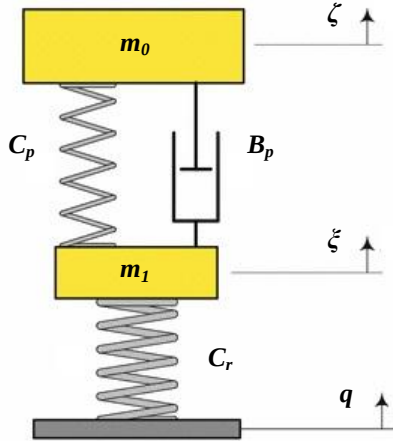
- оптимална еластична характеристика;
- достатъчно динамичен ход;
- малки подресорни маси;
- бързо затихване на трептенията;
- минимално изменение на колелата;
- минимално износване на гумите;
- безшумност;
- минимално износване на пътния просвет при промяна на статичното натоварване.

В (Heibing, 2007) е направена класификация на управляемите окачващи системи. Съгласно нея те са следните видове:

- пасивни системи;
- адаптивни системи;

- полуактивни системи;
- бавно активни системи;
- бързо активни системи.

Целта на тази статия е да се създаде програма за автоматизирано изследване на свободните и принудените трептения на четвърт модел на автомобил с пасивно окачване. Написана е програма в графичния интерфейс GUIDE на MATLAB.



Фиг. 1. Четвърт модел на автомобил

Математически модел

За построяване на математическия модел на системата от (фиг.1) се използват методите на матричната механика. Задачата се свежда до следните три стъпки:

- Първата стъпка е да се определят и изберат основните параметри на окачването.
- Втората стъпка е да се определи типът на окачването
- Трета стъпка е да се определят размерите на еластичните и демпфиращите елементи.

За решаване на първата стъпка е необходимо автомобилът да бъде представен чрез своя механо-математически модел. Този модел е с две степени на свобода ζ и ξ . Той се състои от две тела представляващи подвесната m_0 и неподвесната m_1 маси и два еластични елемента C_p и C_r , представляващи съответно приведената еластичност на всички основни елементи и еластичността на всички гуми. Дисипативният елемент B_p представлява съответно амортизатора.

Съгласно стъпките описани по-горе и използвайки втори закон на Нютон (Alvarez – Sanchez, Aldano – Franco, Lorez – Velazquez, 2013; Inman, 2006; Wang Fu-Cheng, 2001) се извеждат следните две уравнения:

$$\begin{aligned} m_0 \ddot{\zeta} + C_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} + B_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} &= 0 \\ m_1 \ddot{\xi} - C_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} - B_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} + C_r \zeta - q &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

където:

m_0 - маса на окачването;
 m_1 - подвесна маса;
 C_p - пружина на окачването;
 C_r - подвесна пружина;
 B_p - амортизатор на окачването.

След извършените преобразувания уравненията придобиват следния вид:

$$\begin{aligned} m_0 \ddot{\zeta} &= -C_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} - B_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} \\ m_1 \ddot{\xi} &= C_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} + B_p \dot{\zeta} - \dot{\xi} - C_r \zeta - q \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \ddot{\zeta} &= -\frac{C_p}{m_0} \dot{\zeta} - \dot{\xi} - \frac{B_p}{m_0} \dot{\zeta} - \dot{\xi} \\ \ddot{\xi} &= \frac{C_p}{m_1} \dot{\zeta} - \dot{\xi} + \frac{B_p}{m_1} \dot{\zeta} - \dot{\xi} - \frac{C_r}{m_1} \zeta - q \end{aligned} \quad (3)$$

За да се сведат уравненията от втори ред в уравнения от първи ред е необходимо да се положат:

$$\dot{\zeta} = x_1, \dot{\xi} = x_2, \ddot{\zeta} = x_3, \ddot{\xi} = x_4$$

След полагането се решава следната система от уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} &= -\frac{C_p}{m_0} x_1 - x_3 - \frac{B_p}{m_0} x_2 - x_4 \\ \frac{dx_3}{dt} &= x_4 \\ \frac{dx_4}{dt} &= \frac{C_p}{m_1} x_1 - x_3 + \frac{B_p}{m_1} x_2 - x_4 - \frac{C_r}{m_1} x_3 - q \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{bmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} \\ \frac{dx_3}{dt} \\ \frac{dx_4}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ -\frac{C_p}{m_0} & -\frac{B_p}{m_0} & \frac{C_p}{m_0} & \frac{B_p}{m_0} \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ \frac{C_p}{m_1} & \frac{B_p}{m_1} & -\frac{C_p}{m_1} - \frac{C_r}{m_1} & -\frac{B_p}{m_1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\frac{C_r}{m_1} \end{bmatrix} \times r \quad (5)$$

За получаване на собствените честоти на тялото и гумите се използват следните зависимости:

- за честота на тялото

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_p \times C_r}{C_p + C_r \times \frac{m_0}{4}}}, \quad (6)$$

$$\omega_1 = 2\pi f_1$$

- за честота на гумата

$$f_2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C_p + C_r}{m_1}}, \quad (7)$$

$$\omega_2 = 2\pi f_2$$

За решаването на (5), (6) и (7) се използва създадената програма в MATLAB – GUIDE.

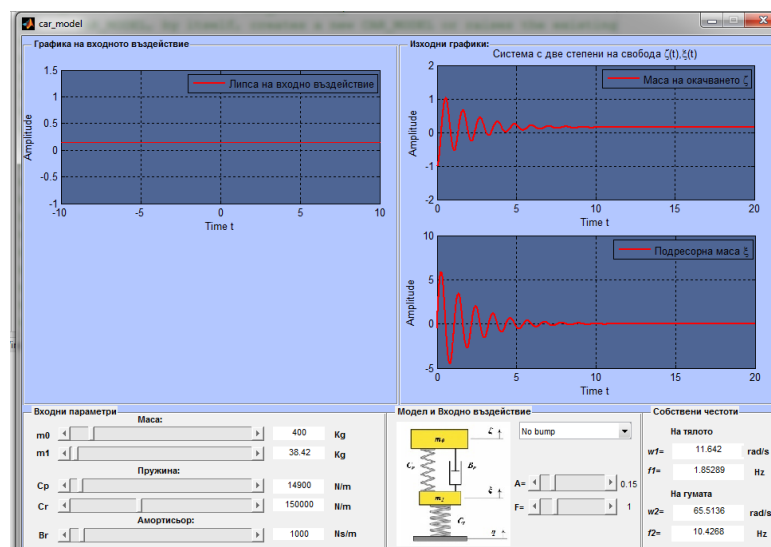
Решаване на модела

Основните параметри и техните числени стойности са показани в таблица 1.

Таблица 1. Основни параметри

Параметър	Стойност
m_0	400 kg
m_1	38,42 kg
C_p	14900 N/m
C_r	150000 N/m
B_p	1000 Ns/m

Входните параметри се задават в работния прозорец показан на фиг.2. Програмата обработва данните и визуализира съответните характеристики.



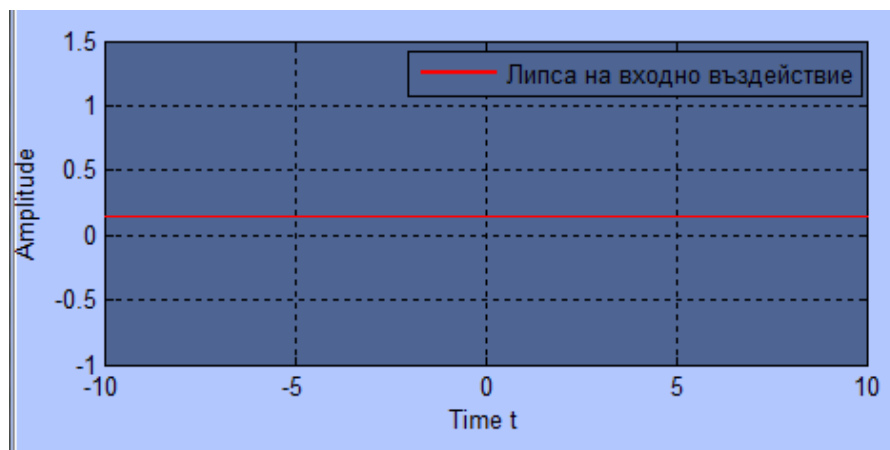
Фиг.2. Основен прозорец на програмата

Неравностите по пътя са представени от смущението r . Програмата дава възможност да се избере вида на това смущение, като:

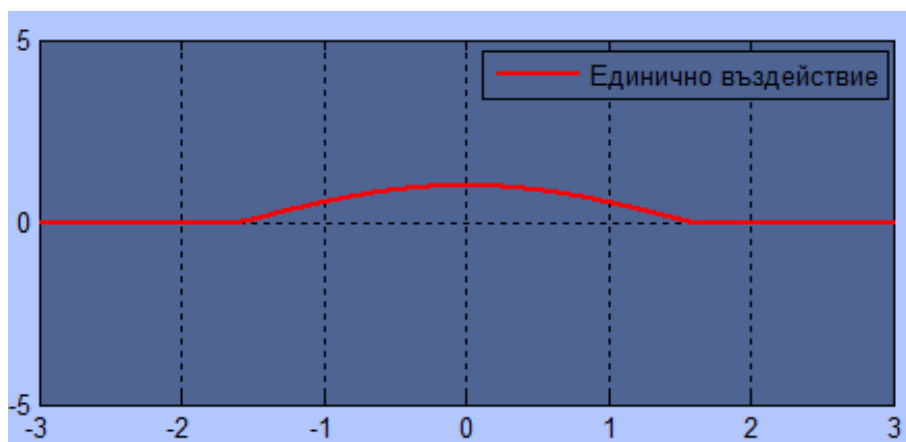
- липса на входно въздействие (фиг. 3);
- единично въздействие (фиг. 4);

- косинусоидално въздействие (фиг. 5).

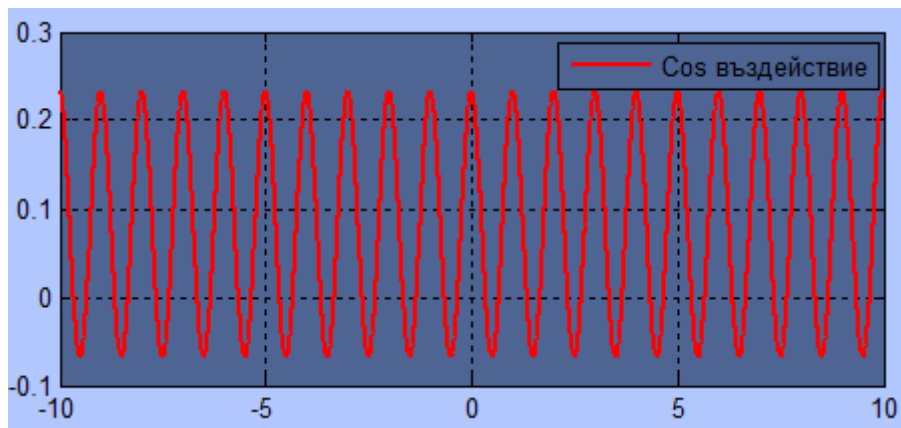
Тъй като се изследва пасивна система входното въздействие е от вида показан на фиг.3.



Фиг. 3. Липса на входно въздействие



Фиг. 4. Единично входно въздействие

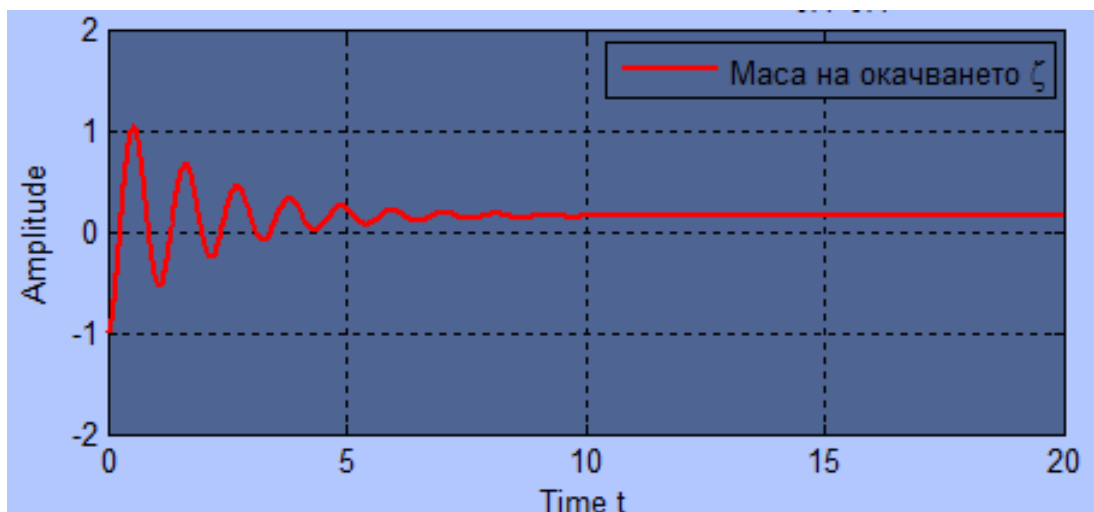


Фиг. 5. Косинусоидално входно въздействие

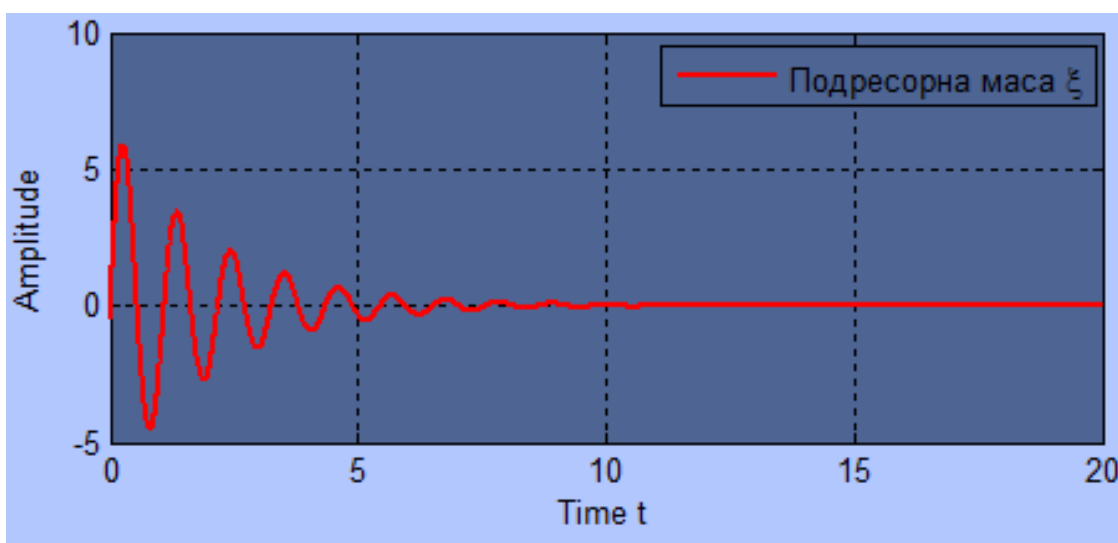
Програмата дава възможност за промяна на основните параметри, като се използват плъзгачите. Това се прави с цел да може точно се определи при кои стойности, системата ще има по добри показатели.

На следващите две фигури са визуализирани изходните характеристики съответно на:

- трептението на подресорната маса (фиг. 6);



Фиг. 6. Характеристика на трептението на подресорната маса



Фиг. 7. Характеристика на трептението на неподресорната маса

- трептението на неподресорната маса (фиг. 7)

Заклучение

Високите постижения в развитието на съвременната компютърна техника позволяват да се изследват трептенията на динамичните системи, практически без ограничение на сложността на модела.

Моделираният модел дава най-обща представа за поведението на симетричен автомобил, като основните получени резултатите са:

- характеристика на трептението на подресорната маса;
- характеристика на трептението на неподресорната маса.

Литература

1. Creed B., N. Kahawatte, S. Varnhagen, 2010, Development of a Full Car Vehicle Dynamics Model for Use in the Design of an Active Suspension Control System, *MAE 272- Winter 2010 – Paper I*
2. Alvarez – Sanchez E., R. Aldano - Franco, A. Lorez – Velazquez, 2013, Nonlinear observer-estimator application: Quarter – Car suspension system under road disturbances, *Cybernetics and physics, Vol.2, No.4, pp. 193-198*
3. Inman D., 2006, Vibration with Control, *ISBN:0-470-01051-7*
4. Wang Fu-Cheng, 2001, Design and Synthesis of Active and Passive Vehicle Suspensions, *University of Cambridge*

5. Русев Р.Г., 2006, *Автомобилна техника 2*, Русе
 6. Кунчев Л., Н. Павлов, 2010, Моделиране комфорта на движение на автомобил с раменно окачване отчитайки надподресорните маси, *BulTran – 2010, Proceedings , Sozopol*, pp.123 – 128
 7. Кунчев Л.П., 1998, *Ръководство за лабораторни упражнения по динамика на автомобилната техника*, ТУ-София
 8. Морчев Е.П., 1983, *Проектиране и конструиране на автомобила*, София, Техника
 9. Heiing, B. and Ersoy, M., 2007 "Fahrwerkhandbuch". pp 533-536, *Friedr. Vieweg & Sohn Verlag*.
-

Юлиян Петров
Университет „Асен Златаров“ – Бургас
Технически колеж, Секция: МТ
Адрес: бул. Проф. Якимов, 1
e-mail: yulipetrov@abv.bg

Лилия Станева
Университет „Асен Златаров“ – Бургас
Технически колеж, Секция: ЕЕКТ
Адрес: бул. Проф. Якимов, 1
e-mail: anestieva@mail.bg

Станчо Едрев
Университет „Асен Златаров“ – Бургас
Технически колеж, Секция: МТ
Адрес: бул. Проф. Якимов, 1
e-mail: stanchodrev@abv.bg



ИНДУСТРИАЛНИ ТЕХНОЛОГИИ

Технически редактор

Иван Димитров

Пенка Пеева

Художник на корицата

Красимир Николов

Издателство

Университет „Проф. д-р Асен Златаров”

Формат – 206 / 290

Излязла от печат– 22 юни 2015



INDUSTRIAL TECHNOLOGIES

Technical Editor

Ivan Dimitrov

Penka Peeva

Cover Design

Krasimir Nikolov

House Press

Prof. Dr Assen Zlatarov University

Format – 206 / 290

Published – 22 June 2015