



Университет  
“Проф. д-р Асен Златаров”  
Бургас

Assen Zlatarov University  
Burgas, Bulgaria

100-ЛЕТ  
ДНИЩА

100-ЛЕТ  
ЖИТНИЦИ



ТОМ XLIII, КНИГА 1, 2014

**ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ**

VOLUME XLIII, BOOK 1, 2014

**TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES**



**УНИВЕРСИТЕТ  
„ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ – БУРГАС**

# **ГОДИШНИК**

**ТОМ XLIII, КНИГА 1, 2014**

**ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ**

---

**ASSEN ZLATAROV UNIVERSITY  
BURGAS, BULGARIA**

## **ANNUAL**

**Vol. XLIII, BOOK 1, 2014**

**TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES**



**БУРГАС • 2014 • BURGAS**

## **РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ**

проф. д-н Маргарита Терзиева (главен редактор)  
проф. д-р Валентина Терентиева (Красноярск, Русия)  
доц. д-р Пенка Пеева  
проф. д-р Заур Заврумов (Пятигорск, Русия)  
проф. д-н Любомир Влаев,  
гл. ас. Иван Соколов

Технически сътрудник: инж. Илиана Ишмериева

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас  
Годишник, т. XLIII, кн. 1, 2014 г.  
ISSN 1312-1359

Assen Zlatarov University  
Burgas 8010, Bulgaria

## Том XLIII. Книга 1. Съдържание

<i>Милен Тодоров</i>	Оценка за надеждност на прогнозите за мутагенност за химични съединения посредством некомерсиални компютърни системи <i>Рецензент: доц. д-р Св. Желева</i>	5
<i>Милен Тодоров</i>	Оценка за приложимост на QSAR модел за PXR активатори при прогнозиране на ефекта за лекарствени препарати и пестициди <i>Рецензент: доц. д-р Св. Желева</i>	10
<i>Здравка Николаева</i>	Имитационен модел за сумарна слънчева радиация, индикатор на КАВ по отношение на озона и ултравиолетов индекс за Община Бургас <i>Рецензент: доц. д-р Р. Куцаров</i>	16
<i>Димитър Парашкевов, Павлик Рахнев</i>	Реализиране на прецизни резистивни елементи за мултичипни модули <i>Рецензент: проф. д-р Б. Богданов</i>	22
<i>Емилия Иванова, Ивайло Димитров, Севдалина Турманова</i>	Получаване и охарактеризиране на звездовидни хибридни (AB) <sub>2</sub> C блокови съполимери <i>Рецензент: доц. д-р Д. Кирякова</i>	27
<i>Йорданка Ташева, Антон Паличев, Петко Петков, Тодор Паличев</i>	Получаване на добавки, подобряващи експлоатационните свойства на бензини <i>Рецензент: доц. д-р Я. Колева</i>	31
<i>Йорданка Ташева, Антон Паличев, Тодор Паличев</i>	Прилагане на добавки, подобряващи експлоатационните свойства <i>Рецензент: доц. д-р Д. Йорданов</i>	36
<i>Красимира Георгиева, Петко Петков, Йордан Денев</i>	Охарактеризиране на стабилността на биодизел и неговите смеси чрез методите на инфрачервената спектроскопия <i>Рецензент: доц. д-р Д. Йорданов</i>	42
<i>Галина Григорова</i>	Междулабораторно сравнение за осигуряване качеството на резултатите от лабораторни изпитвания <i>Рецензент: проф. д-р Ц. Годжевъргова</i>	48
<i>Галина Григорова</i>	Динамика на общия брой на микроорганизмите в суровото краве мляко в зависимост от сезона на млекодобив <i>Рецензент: доц. д-р С. Александрова</i>	53
<i>Диана Инджелиева</i>	Влияние на стартерна култура от LACTOBACILLUS PLANTARUM върху масообменните процеси при производството на сурово-сушени месни продукти от нераздробено месо <i>Рецензент: проф. д-р Ц. Годжевъргова</i>	57
<i>Петранка Пипева, Сабина Недкова, Пламена Атанасова, Живко Друмев</i>	Оценка и анализ на технологичния риск в инсталация Газоочистка-2 в „Лукойл Нефтохим” АД Бургас, чрез метода МОЗАР <i>Рецензент: доц. д-р М. Никова</i>	63
<i>Кремена Димитрова, Пенчо Георгиев</i>	Разработване на контур за регулиране на електромагнитния момент на асинхронен двигател в система за управление по вектора на главното потокосцепление на двигателя <i>Рецензент: проф. д-р С. Неделчева</i>	69
<i>Анатолий Александров, Ивайло Беловски</i>	Изследване на термоелектрически модул на Пелтие <i>Рецензент: доц. д-р П. Рахнев</i>	72
<i>Лилия Станева, Ивелина Вардева, Цветослав Цанков</i>	Моделиране процеса на получаване на код на Хеминг с обобщена мрежа <i>Рецензент: доц. д-р С. Сотиров</i>	76

## Volume XLIII (I). Contents

<i>Milen Todorov</i>	Evaluation of the Reliability of Mutagenicity Predictions for Diverse Chemicals Generated by Non-Commercial In Silico Tools	5
<i>Milen Todorov</i>	Evaluation of a QSAR Model for PXR Activators for Screening of Drugs and Pesticides	10
<i>Zdravka Nikolaeva</i>	Imitation Model for Total Solar Radiation, Air Quality Index of Ozone and UV Index in the Municipality of Burgas	16
<i>Dimiter Parashkevov, Pavlik Rahnev</i>	Realization of Precise Resistive Elements for Multichip Modules	22
<i>Emilya Ivanova, Ivaylo Dimitrov, Sevdalina Turmanova</i>	Preparation and Characterization of Star Hybrid (AB) <sub>2</sub> C Block Copolymers	27
<i>Yordanka Tasheva, Anton Palichev, Petko Petkov, Todor Palichev</i>	Obtaining Additives Improving the Operating Parameters of Gasoline	31
<i>YordankaTasheva, Anton Palichev, Todor Palichev</i>	Application of Additives Improving Operating Properties	36
<i>Krasimira Georgieva, Petko Petkov, Yordan Denev</i>	Stability Characterization of Biodiesel and Its Blends Using FT-IR Spectroscopy Methods	42
<i>Galina Grigorova</i>	Interlaboratory Comparisons to Ensure the Quality of Laboratory Testing	48
<i>Galina Grigorova</i>	Dynamics of the Total Number of Microorganisms in Raw Milk Depending on the Season of Milk Production	53
<i>Diana Indzhelieva</i>	Influence of Lactobacillus Plantarum Starter Cultures on Mass Transfer Production Processes in Raw-Dried Meat Products from Uncrushed Meat	57
<i>Petranka Pipeva, Sabina Nedkova, Plamena Atanasova, Jivko Drumev</i>	Assessment and Analysis of the Technological Risk in a Gas Purification Plant in Lukoil Neftochim Refinery in Burgas Using MOZAR	63
<i>Kremena Dimitrova, Pencho Georgiev</i>	Developing a Control Loop for Electromagnetic Torque of Asynchronous Motors in a Control System Based on the Vector of the Main Stream Traction of the Motor	69
<i>Anatoliy Aleksandrov, Ivaylo Belovski</i>	Examination of Thermoelectric Peltier Module	72
<i>Liliya Staneva, Ivelina Vardeva, Tsvetoslav Tsankov</i>	Modelling the Process for Obtaining Hamming Code by Generalised Nets	76

## ОЦЕНКА ЗА НАДЕЖДНОСТ НА ПРОГНОЗИТЕ ЗА МУТАГЕННОСТ ЗА ХИМИЧНИ СЪЕДИНЕНИЯ ПОСРЕДСТВОМ НЕКОМЕРСИАЛНИ КОМПЮТЪРНИ СИСТЕМИ

Милен Тодоров

### EVALUATION OF THE RELIABILITY OF MUTAGENICITY PREDICTIONS FOR DIVERSE CHEMICALS GENERATED BY NON-COMMERCIAL IN SILICO TOOLS

Milen Todorov

E-mail: [mtodorov@btu.bg](mailto:mtodorov@btu.bg)

#### ABSTRACT

*Computational tools for predicting mutagenicity have been envisaged for their potential for early risk assessment of chemicals of specific interest. In silico techniques like knowledge-based expert systems based on (qualitative) structure activity relationship (QSAR) may therefore help to significantly reduce development costs by successfully predicting the effect in preliminary studies. In order to be applied, however, such kind of tools should be validated. In the current study the implemented module for mutagenicity prediction in non-commercial tools was evaluated by using a set of diverse chemicals with known mutagenic effect. The obtained results suggest that the system is equipped with scientifically reliable knowledge encoded in a set of rules for mutagenicity prediction of diverse chemicals. The need and adequacy of metabolism simulation is demonstrated.*

**Key words:** *mutagenicity, QSAR, carcinogenicity, metabolism, computational toxicology*

#### INTRODUCTION

Genotoxic chemicals, because of their ability to induce genetic mutations, chromosomal rearrangements, and/or DNA damage, have the potential for being carcinogenic to humans. The mutagenic potential of a chemical is a highly important safety liability to determine in toxicological risk assessments [1]. The goal of such assessments is to protect consumers from exposure to mutagenic compounds that may be potentially carcinogenic.

It has been known that certain chemical structures correlate with mutagenicity and rodent carcinogenicity outcomes. As a result they can be used as evidence (defined as structural alerts) and basis for the development of computer-assisted (in silico) prediction technologies such as Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) that analyze chemical structure. It is expected that these in silico technologies can be performed to predict the outcome of the Ames mutagenicity assay when actual data on the chemical substance are not available to support the hazard assessment. Once predictions from QSARs are found to be relevant by considering

the in silico prediction together with expert interpretation these structure-based assessments can be considered as evidence for taking appropriate further action. This may include manufacturing control of a product's chemical liability, prioritizing compounds from a risk management standpoint, or eventually supporting decisions to conduct the experimental bacterial mutagenicity assay to learn of the actual mutagenic potential of chemicals [2].

In silico QSAR methods have the advantage of processing queried chemicals at high speed, examining large numbers of structures and predicting them with models trained with structures with known mutagenic or non-mutagenic activities.

Several commercial programs equipped with modules for mutagenicity predictions are available including OASIS TIMES [3], DEREK for Windows (DfW) [4], CASETOX [5], TOPKAT [6] and Leadscope model applier [7]. 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 [8].

On the other hand, proprietary rules or models have been developed in many companies based on in house-generated experimental data for new chemicals. Most often they are used to follow up on negative results obtained with public or commercial tools, in order to increase the sensitivity of predictions. Priority should be given to public or commercial tools in order to promote transparency, standardization and knowledge sharing. Focusing on tools that are widely available will also encourage sharing of data (e.g. Ames-test data) to further improve the systems on a community basis.

As an excellent demonstration of common vision in development of standardized non-commercial tools for chemical risk assessment one should pointed out the development of the QSAR Toolbox platform [9]. Currently it is accepted and used in many companies, organizations and national authorities for *in silico* predictions of different biological endpoints including mutagenicity. Since there are a lot of requirements which should be fulfilled in order to confirm the transparent use of such a tools probably the most important is constant evaluation by systemic predictions obtained for so called external validation sets.

The aim of the present study is to evaluate the prediction results for Ames mutagenicity obtained by application of the QSAR Toolbox on a structural diverse set of chemicals.

## EXPERIMENTAL

### *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 [10] 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 [11]. 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 partially 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 pre-treated with substances to enhance the levels of the preferred metabolic enzymes [11]. A complete *in vitro* testing protocol includes tests with and without S9 fractions.

### *Validation chemical set*

A set of 66 compounds used in previous validation study [12] with available Ames test experimental data were taken from the literature [13]. The set contains structural diverse chemical classes including industrial/environmental chemicals and pharmaceuticals.

### *OECD QSAR Toolbox*

This is a software tool especially designated for chemical risk assessment [9]. 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 profile associated with DNA damages and *in vitro* metabolic



simulator incorporated in version 3.2 of the Toolbox.

#### *Profiling scheme for DNA damages*

The profiler is based on Ames mutagenicity model part of OASIS TIMES system [3]. 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.

#### *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 validation set was transferred into the Toolbox and the profiling scheme for DNA damages (DNA alerts for AMES, MN and CA by OASIS v.1.2) was applied on parent structures. Predictions for all chemicals were analyzed to determine *sensitivity*, *specificity* and overall *accuracy*. Sensitivity represents the Ames positive mutagens that were predicted to be positive;

specificity reflects the Ames negative compounds predicted to be negative and accuracy is the overall concordance of predicted data with *in vitro* Ames results.

Compounds for which a structural alert associated with Ames mutagenicity was identified were considered positive predictions. Those, for which no alert was detected, by default, were called negative for purposes of this study.

According to the prediction results - 8 of the total 16 mutagens were predicted to be mutagenic as a result of identified structural alert which correspond to 50% sensitivity (Table 1).

**Table 1.** Prediction results for Ames positive chemicals.

#	CAS	Chemical name	Predictions
1	106-95-6	Allyl bromide	POS
2	87-66-1	Pyrogallol	NEG
3	107-19-7	Propargyl alcohol	NEG
4	51-18-3	Tretamine(inn)	POS
5	75-96-7	Tribromoacetic acid	POS
6	79-08-3	Monobromoacetic acid	POS
7	105-36-2	Antol	POS
8	110-57-6	1,4-dichloro-trans-2-butene	POS
9	5589-96-8	Bromochloroacetic acid	POS
10	7235-40-7	Beta-carotene	NEG
11	57018-52-7	Propylene glycol	NEG
12	68-26-8	Retinol	NEG
13	116-31-4	Retinal	POS
14	140-95-4	Dimethylol	NEG
15	6983-79-5	Bixin	NEG
16	110-57-6	1,4-Dichloro-2-butene	NEG

This result is clearly not satisfactory and additional investigation regarding the experimental data was performed. It was found that observed Ames data assigned to all mutagenic chemicals is without supplemental information whether the test had been applied with or without metabolic activation. Moreover it was found also that there is a literature support for positive mutagenic effect after metabolic activation for three chemicals predicted as non mutagens according to their parent structures. These are Pyrogallol [14], Pro-

pargyl alcohol [15] and 1,4-Dichloro-2-butene [16]. It is highly expected that the rest 5 chemicals are classified as mutagens by positive call in Ames test with metabolic activation however it was not clearly specified in the literature source. In order to prove this assumption all 8 negatively predicted chemicals were submitted to the incorporated metabolic simulator in the Toolbox. Next, all generated metabolites were screened for presence of structural alert(s) associated with DNA binding. Not surprisingly alert(s) were identified in metabolites which were simulated for 6 out of all 8 chemicals (**Table 2**).

**Table 2.** Identified structural alerts in the simulated metabolites explaining positive mutagenic effect.

CAS	NAME	Structural alert found in metabolites
87-66-1	Pyrogallol	Quiniones
107-19-7	Propargyl alcohol	N/A
7235-40-7	Beta-carotene	Epoxides and aziridines
57018-52-7	Propylene glycol	N/A
68-26-8	Retinol	Epoxides and aziridines
140-95-4	Dimethylol urea	N-methylol derivatives
6983-79-5	Bixin	Epoxides and aziridines
110-57-6	1,4-Dichloro-2-butene	Haloalkenes

This finding clearly demonstrates the necessity of metabolism in assessment of the mutagenic potential of chemicals. Taking into account those positive predictions in combination with initial ones the ultimate sensitivity became 88% (14/16). The result strongly suggests that the system is reliable enough to be used for identification of possible mutagens with high degree of confidence.

Regarding non-mutagens (50 validation chemicals) significant specificity of 86% (43/50) was reached. This result indicates that the rate of

false positive is low enough in order to accept reliable negative predictions. Due to the fact that all negative predictions are result of the lack of any potential DNA binding alert in the investigated chemicals it can be assumed that the encoded DNA binding alerts in the Toolbox profile are very precisely defined. The latter is expected because all structural alerts are defined entirely by experts without any statistical data treatment.

In summary, the overall performance in terms of concordance is 86% (57/66). This assessment confirms the use of the system in further investigations where reliable predictions for mutagenicity are required.

## CONCLUSION

The current study presents an evaluation of the prediction results for mutagenicity obtained by application of appropriate profile incorporated in the non-commercial tool QSAR Toolbox.

Taken together, the results in terms of sensitivity – 88% and specificity – 86% provide confidence in the reliability and practical utility of the predictions for identification of chemical mutagens and non-mutagens in further investigations. The role of metabolism is clearly demonstrated in respect to the results obtained for experimentally mutagenic chemicals.

It should be stated, however, that this evaluation brings support for the reliability of the predictions based on limited validation set. In this respect the results can be used successfully as a starting point or in supportive manner in further validation exercises of the system.

## REFERENCES

- Kirkland, D., Müller, L.. *Mutat. Res.*, (464), (2000), p. 137-147.
- Dobo, K.L., Greene, N., Cyr, M.O., Caron, S., Ku, W.W., *Reg. Toxicol. Pharmacol.* (44), (2006), p. 282–293.
- Mekenyan O., Dimitrov S., Pavlov T., Dimitrova G., Todorov M., Petkov P., Kotov S. *SAR and QSAR in Environmental Research* (23) (5-6), (2012), p. 553-606.
- Judson P., Stalford S. and Vessey J. *Toxicology Research*, (2), 1, (2013), p. 70-79.
- Chakravarti, S.K., Saiakhov, R.D. and Klopman, G. *Journal of Chemical Information and Modeling*, (52), (2012), p. 2609-2618.
- Benigni R. *Drug Discovery Today: Technologies*, (1), 4, (2004), p. 457-463.

7. Valerio, L. G., Cross, K. P. *Toxicology and Applied Pharmacology*, (2012), p. 209-221.
8. Cronin M., Jaworska J., Walker J., Comber M., Watts C. and Worth A. *Environ. Health Persp.* (111), (2003).
9. OECD QSAR Toolbox <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/theoecdqsar-toolbox.htm> (last accessed 04.09.2014).
10. Ames B., McCann J., and Yamasaki E. *Mutat. Res.*(31), (1975), p.347–364.
11. Wright A.S., *Mutat Res.* (75), (1980), p. 215–241.
12. White A., Mueller R., Gallavan R., Aaron S., Wilson A. *Mutation Research* (539), (2003), p.77–89.
13. Zeiger E., 1997. *CRC Press, New York*, p. 687–729.
14. Sakagami Y., Yokoyama H., Ose Y. and Sato A. *Teisei Kagaku* (32) (3), (1986), p.171-175.
15. NCI/NTP Carcinogenesis Technical Report Series; National Cancer Institute/National Toxicology program; US Department of health and Human Services, TR-552 Y08.
16. Short-Term test program Sponsored by the Division of Cancer Biology, National Cancer Institute, Ms. Zaika E., p.Y91.

## ОЦЕНКА ЗА ПРИЛОЖИМОСТ НА QSAR МОДЕЛ ЗА PXR АКТИВАТОРИ ПРИ ПРОГНОЗИРАНЕ НА ЕФЕКТА ЗА ЛЕКАРСТВЕНИ ПРЕПАРАТИ И ПЕСТИЦИДИ

Милен Тодоров

### EVALUATION OF A QSAR MODEL FOR PXR ACTIVATORS FOR SCREENING OF DRUGS AND PESTICIDES

Milen Todorov

E-mail: [mtodorov@btu.bg](mailto:mtodorov@btu.bg)

#### ABSTRACT

*The number of diverse chemicals found to have in vitro activating effect on pregnane X receptor (PXR) has led to concerns about the possible effect on human health. In order to assess the applicability of a recently developed QSAR model for PXR activity, it was applied for screening of drugs and pesticides. It was found out that there is a need of significant improvements of the model for these groups of chemicals. Generalized definitions of nine new structural alerts were added to the list of functionalities associated with PXR activating effect. It is expected that this upgrade of the model will significantly increase the applicability of the model in further screening of chemical datasets.*

**Key words:** human pregnane X receptor, QSAR, drugs, pesticides, computational toxicology

#### INTRODUCTION

The pregnane X receptor (PXR) is a member of the nuclear receptor superfamily of ligand-activated transcription factors, and is highly expressed in the liver, small intestine, and colon in the human, rabbit, rat, and mouse [1]. PXR is activated by a variety of structurally diverse array of endogenous and exogenous chemicals including steroids, antibiotics, antimycotics, bile acids [2], and environmental pollutants, such as pesticides [3]. The primary function of PXR is to sense the presence of xenobiotics and in response to up-regulate the expression of proteins involved in the detoxification and clearance of these substances from the body.

Nowadays a millions of tons of toxic and potentially hazardous xenobiotics have been released in the environment. The ubiquitous nature of pesticide usage with minimal precautions has resulted in the contamination of food, the workplace, and the natural environment in general. Pesticides possess a wide variety of chemical structures and may represent the most likely candidates for ligands against nuclear receptors. Previous studies using *in vitro* assays reported that several pesticides, including

organochlorines and pyrethroids, possess PXR agonistic activity [4, 5].

The promiscuous nature of PXR ligand binding is a contributing factor in drug–drug interactions due to its capability of binding a variety of structurally diverse molecules. The induction of metabolizing enzymes and transporters by hPXR has also been regarded as one of the major mechanisms of drug resistance [6]. Activation of hPXR may accelerate the metabolism and elimination of chemotherapeutic contributing to resistance to chemotherapy. Given the clinical liabilities associated with developing hPXR activating compounds into drugs, it has become one of the primary objectives for drug-discovery programs to attenuate hPXR activity [7].

The biological and/or toxicological potential of a molecule can be assessed at diverse levels: (i) *in vivo* experiments based on direct animal testing; (ii) *in vitro* experiments making use of cell cultures; or (iii) *in silico* simulations adopting computer models. An inexpensive and time-saving way to screen xenobiotics employs a variety of computational models based on quantitative structure–activity relationships (QSARs). In general these models combine the use of physical chemical or structural properties

(descriptors) and computational methods to assign a molecule to a certain category or biological activity relevant for the prediction of a certain toxicological endpoint.

Details on several QSAR models for prediction of PXR activators have been published recently [8, 9]. Although these models were reported to have significant predictive power, they are not provided in a way to be easily implemented and used in freely available computational platforms such as Toxtree [10] or QSAR Toolbox [11]. In more recent study [12] the development of new QSAR model based on expert categorical approach is demonstrated. As a result of extensive analysis of large chemical collection a set of structural alerts related to activation of PXR have been proposed. The significance of all alerts was supported by mechanistic considerations of respective chemical classes. The identified alerts are encoded as external profile which can be implemented in the QSAR Toolbox for screening of chemical datasets.

Since the application coverage of any QSAR model is limited according to the modeling experimental data it is necessary to be tested how it works for chemicals of practical concern. The aim of this study is to evaluate the use of the model for prediction of PXR activating effect of pesticides and drug-like chemicals.

## EXPERIMENTAL

### *QSAR Model for PXR activators*

The model for PXR activators was developed by using an alerting group approach. Structural alerts are defined as molecular functionalities (structural features) that are known or hypothesized to cause the effect, and their presence in a molecular structure alerts the investigator to the potential activity of the test chemical. Currently, the total number of the alerting groups included in the model is 11. They represent wide range of chemical classes with known PXR activating effect (Table 1).

**Table 1.** Identified structural alerts associated with PXR activating effect.

Structural alert	Structural Rule	Molecular descriptor
Steroids	+	+
Sulfonamides	+	+
Flavonoids	+	-

Pyrazoles and triazoles	+	+
Unsaturated heterocyclic amines	+	-
Urea derivatives	+	+
Coumarins	+	-
Carboxamides	+	-
Iminothiazolidiones	+	-
Oxothiazolidines	+	-
Dihydrobenzopyranes	+	-

Six of the alerts were identified as ones that cause effects without the need of modulating factors (additional molecular descriptors). In two cases, global physicochemical (2D) parameters such as  $\log K_{ow}$  and molecular weight were imposed as modulating factors. In three cases only, quantum-chemical requirements were used to assess the degree to which the alerts are affected by the rest of the molecules.

### *PXR chemical set*

A set of 37 compounds with experimentally tested PXR effect were taken from the literature [13] (Table 2). The set contains twenty five drug chemicals and twelve pesticides. Each chemical has assigned positive or negative PXR activating effect based on data for half maximal effective concentration ( $EC_{50}$ ). It refers to the concentration of a drug, antibody or toxicant which induces a response halfway between the baseline and maximum after some specified exposure time [14].

**Table 2.** Experimental PXR data for validation set.

Name	PXR effect*	Chemical class
Troleandomycin	-	Drug
Tretinoin	-	Drug
1,9-deoxyforskolin	+	Drug
Montelukast	+	Drug
Omeprazole	+	Drug
Rabeprazole	+	Drug
Rifapentine	+	Drug
Carbamazepine	+	Drug
Chlorpromazine	-	Drug
Diclofenac	+	Drug
Isotretinoin	+	Drug
Meloxicam	+	Drug

zolpidem	+	Drug
Rifampicin	+	Drug
3,20-Pregnanedione	+	Drug
3,20-Pregnanedione (isomer)	+	Drug
Etiocholanolone	+	Drug
Lithocholicacid acetate	+	Drug
Tauro-beta-muricholic acid	-	Drug
C2BA-13	+	Drug
C2BA-5	+	Drug
C2BA-6	+	Drug
C2BA-8	+	Drug
Cimetidine	-	Drug
Triadimefon	+	Drug
Pyributicarb	+	Herbicide
Dieldrin	+	Insecticide
Endrin	+	Insecticide
Piperophos	+	Herbicide
Thenylchlor	+	Herbicide
Bromopropylate	+	Insecticide
Esprocarb	+	Herbicide
Indanofan	+	Herbicide
Butamifos	+	Herbicide
Isofenphos	+	Insecticide
Ethion	+	Insecticide
Flucythrinate	+	Insecticide

\*PXR activators “+”; non-activators “-”.

#### *OECD QSAR Toolbox*

This is a unified highly reliable platform for chemical risk assessment [11]. A key part of ToolBox is so called categorization of chemicals. The categorization is ability of the system to group chemical substances to 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.

Another advantage of the system is the large number of built-in toxicological profilers. Each profile consist a set of rules related to specific or general structural requirements. As an example a general profile encoding rules for organic

functional groups can be applied for identification of specific functional groups in the chemicals under study.

Since the Toolbox allows manual incorporation of new profiles investigators are encouraged to developed and use their own profiling schemes for biological/toxic endpoints.

In the current study a profiling scheme containing rules explained in previous section was applied over all chemicals in the investigated dataset.

## RESULTS AND DISCUSSION

As a first step all identified structural alerts implemented in the current QSAR model [12] were applied over the dataset of 37 external chemicals. Among them eleven chemicals were found to have known alert. The first group contains five steroids whereas the second group contains six chemicals classified as pyrazoles and triazoles. The prediction results for both groups are presented in Table 3.

**Table 3.** Prediction results for steroids and pyrazoles/triazoles found in the chemical dataset.

#	Name	PXR	
		activity*	Prediction
1	3,20-Pregnanedione	+	POS
2	3,20-Pregnanedione (isomer)	+	POS
3	Etiocholanolone	+	POS
4	Lithocholicacid acetate	+	POS
5	Tauro-beta-muricholic acid	-	NEG
6	C2BA-13	+	NEG
7	C2BA-5	+	NEG
8	C2BA-6	+	POS
9	C2BA-8	+	NEG
10	Cimetidine	-	NEG
11	Triadimefon	+	POS

\*Experimental PXR activity; POS – positive, NEG - Negative.

The obtained results for steroids (Table 3, chemicals #1-5) showed high coincidence with experimental data. They can be considered as successful external validation of the model for this chemical class. Regarding the second group of pyrazoles and triazoles (Table 3, chemicals

#6-11) two chemicals out of all five PXR activators were predicted correctly. As it was found in the previous study the predictive rule for this group contains structural requirement in combination with molecular descriptor - *van der Waals surface*. The latter was assumed to be important in assessment of the interacting areas between ligands and PXR receptor [12]. In order to improve the obtained results additional analysis was performed for incorrect predicted chemicals. It was found that slight extension of the range of *van der Waals surface* will allow correct predictions for chemicals #6, 7 and 9 from Table 3. It should be noted that this correction does not influence previous results assessed in respect to the former training data set associated to pyrazoles and triazoles [12].

The next step in this analysis was focused on investigation of the chemicals which were not classified in any class of the applied QSAR model. It should be pointed out that any model is restricted in respect to its applicability as a result of limited data used in the development process. On the other hand it is common approach that the models should be externally tested if there is available new experimental data. The outcome of such exercise is further improvement of the model as a result of addition of new information into the former training set. In the current study 70% of all chemicals (26/37) were found to have no alert which shows that there is obvious need of addition of new structural rules in order to predict drug chemicals and pesticides.

#### Definition of structural alerts for pesticides

Pesticides were classified in several chemical classes presented in Table 4 according to the presence of specific structural alert.

**Table 4.** Chemical classes of pesticides.

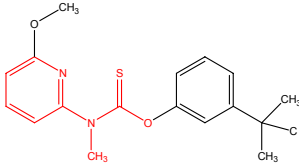
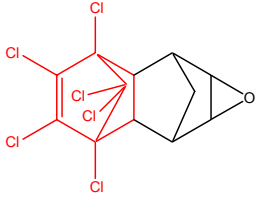
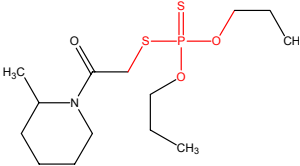
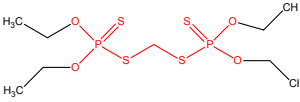
#	Name	PXR effect*	Chemical class
1	Pyributicarb	+	thiocarbamate
2	Esprocarb	+	thiocarbamate
3	Dieldrin	+	chlorinated hydrocarbon
4	Endrin	+	chlorinated hydrocarbon
5	Piperophos	+	organophosphorus
6	Butamifos	+	organophosphorus

7	Ethion	+	organophosphate
8	Isofenphos	+	phosphoramidothioate
9	Thenylchlor	+	chloroacetanilide
10	Bromopropylate	+	benzilates
11	Indanofan	+	Indandiones
12	Flucythrinate	+	pyrethroid ester

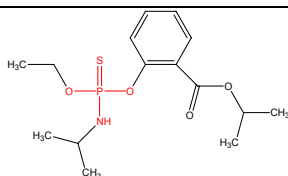
\*Experimental PXR activity.

As it can be seen from Table 4 all pesticides exert PXR activating effect. Due to the fact that there is no PXR non-activators it is possible to be defined general structural rules related to each class of pesticides. In this respect definition of nine new structural alerts is proposed. The exact definitions highlighted as part from molecular structures are presented for each class in Table 5.

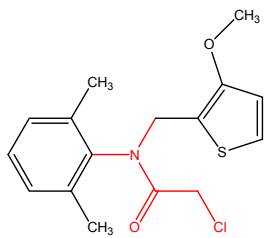
**Table 5.** Definition of structural alerts identified in pesticides.

#	Chemical class	Structural rule
1	Thiocarbamates	
2	Chlorinated hydrocarbons	
3	Organophosphorus	
4	Organophosphates	

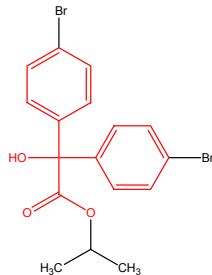
5 Phosphor amidothioates



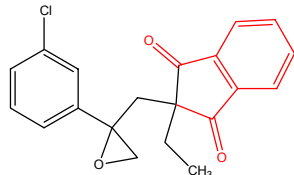
6 Chloroacetanilides



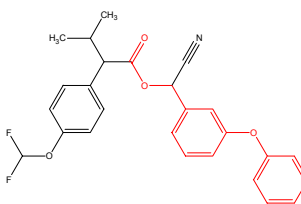
7 Benzilates



8 Indandiones



9 Pyrethroid esters



It should be emphasized that for some alerts there is slight structural extension around the leading functional group. For example the definition for *Thiocarbamates* (Table 5, #1) includes also attached pyridine fragment. This extension was done in order to reproduce the “original” structural arrangement in respect to the investigated chemicals showing PXR activating effect. It is expected that the application of all new alerts related to pesticides will increase identification of potential PXR activators in further screening exercises.

*Definition of structural alerts for drugs*

The second group of drug chemicals was analyzed in a same way as pesticides. The first important observation was that the larger part of drugs was complex structures. The presence of more than one functional group requires setting a

hierarchy in order to construct structural rules able to predict PXR activating effect. A general scheme according to selection of main functional group is presented in Table 6.

**Table 6.** Definition of structural alerts identified in pesticides.

Leading functional group	Additional group(s)	Representative chemicals
Carboxamides		Carbamazepine
	Pyridine	Meloxicam
	Thiadiazol	Zolpidem
Benzimidazoles	Sulfinyl	Omeprazole, Rabeprazole
Piperazines	Coumaran	Rifapentine,
	Quinoide	Rifampicin

In agreement with the concept three categories were specified. The first one considers as important the presence of *carboxamide* moiety in the drug molecules. Close inspection of the drugs in this category shows that additional functional groups - pyridine or thiadiazol are also presented. It should be noted that it is difficult to assess the mutual influence of all groups in order to explain the ultimate PXR activating effect. As a result a general solution with practical aspect could be a logical combination for presence of all specified groups accounting their influence on PXR activating effect.

The leading functional group in the second category is *benzimidazole*. The limited number of representative drugs allows addition of one functional group only - sulfinyl functional group. This combination was found in the molecular structures of drugs *Omeprazole* and *Rabeprazole*. The third group is defined by a presence of *piperazine* group. Along with former group the rule for this class was constructed by addition of coumaran and quinoide functional groups. In this class representative are drugs *Rifapentine* and *Rifampicin* widely used in treatment of tuberculosis.

Again, it should be noted that due to the limited number of the investigated chemicals all structural rules could help in the very early screening in order to find similarity with known drug chemical classes.

**CONCLUSION**

In the present study recently developed QSAR model for PXR activators have been applied for identification of activators among



drug chemicals and pesticides. The obtained prediction results for both classes show that the model should be improved in order to be applied for further screening purposes. As a result of precise analysis of the investigated pesticides nine new structural alerts have been encoded as rules and implemented in the model. Regarding the group of drugs following the same approach of investigation three new chemical categories were defined. It is expected that this upgrade of the model will be valuable in further screening of chemical datasets.

### REFERENCES

1. Kliewer, S.A., Goodwin, B., Willson, T.M., 2002. *Endocr. Rev.*, **(23)**, (2002), p. 687–702.
2. Xie, W., Evans, R.M., 2001. *J. Biol. Chem.* **(276)**, (2001), p. 37739–37742.
3. Matsubara, T., Noracharttiyapot, W., Toriyabe, T., Yoshinari, K., Nagata, K., Yamazoe, Y., *Drug Metab. Dispos.* **(32)**, (2007), p. 728–733.
4. Coumoul, X., Diry, M., Barouki, R., *Biochem. Pharmacol.* **(64)**, (2002), p. 1513–1519.
5. Lemaire, G., Mnif, W., Pascussi, J.M., Pillon, A., Rabenoelina, F., Fenet, H., Gomez, E., Casellas, C., Nicolas, J.C., Cavailès, V., Duchesne, M.J., Balaguer, P., *Toxicol. Sci.* **(91)**, (2006), p. 501–509.
6. Chen, Y., Nie, D., *Recent Pat. Anticancer Drug Discov.* **(4)**, (2009), p. 19–27.
7. Gao, Y.D., Olson, S.H., Balkovec, J.M., Zhu, Y., Royo, I., Yabut, J., Evers, R., Tan, E.Y., Tang, W., Hartley, D.P., Mosley, R.T., *Xenobiotica.* **(37)**, (2007), p. 124–138.
8. Matter H., Anger L.T., Giegerich C., Güssregen S., Hessler G., Baringhaus K.H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry.* **(20)**, (2012), p. 5352–5365.
9. Dybdahl M., Nikolov N., Wedeby E., Jónsdóttir S., Niemelä. *J.Toxicology and Applied Pharmacology.* **(262)**, (2012), p. 301–309.
10. Toxtree - Toxic Hazard Estimation by decision tree approach <http://toxtree.sourceforge.net> (last accessed 19.08.2014).
11. OECD QSAR Tollbox <http://www.oecd.org/chemicalsafety/risk-assessment/theoecdqsartoolbox.htm> (last accessed 19.08.2014).
12. Todorov M. *Ecology & Safety, In press.*
13. Kojima H., Sata F., Takeuchi S., Sueyoshi T, Nagai T. *Toxicology*, **(280)**, (2011), p. 77–87.
14. Rao H., Wang Y., Zeng X., Wang X., Liu Y., Yin J, He H., Zhu F., Li Z. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **(118)**, (2012), p. 271–279.

## ИМИТАЦИОНЕН МОДЕЛ ЗА СУМАРНА СЛЪНЧЕВА РАДИАЦИЯ, ИНДИКАТОР НА КАВ ПО ОТНОШЕНИЕ НА ОЗОНА И УЛТРАВИОЛЕТОВ ИНДЕКС ЗА ОБЩИНА БУРГАС

Здравка Николаева

### IMITATION MODEL FOR TOTAL SOLAR RADIATION, AIR QUALITY INDEX OF OZONE AND UV INDEX IN THE MUNICIPALITY OF BURGAS

Zdravka Nikolaeva

E-mail: z.v.burieva@gmail.com

#### ABSTRACT

*The present work offers an investigation of the solar radiation and its correlation with the concentrations of the surface layer ozone in the atmosphere of the Municipality of Burgas. An imitation model has been developed to study the total solar radiation, air quality index (IKAWA) for ozone and UV index in the Municipality. Data from four monitoring stations has been used for the study (AIS Dolno Ezerovo, AIS Meden Rudnik, DOAS OPSIS and Mobile station).*

*An important issue for the region is the relatively high levels of ozone and hydrocarbons due to increased production of LUKOIL NEFTOCHIM BURGAS. It is therefore necessary to develop new quantitative methods of research and management of the air quality with regards to this important atmospheric air polluter of the city.*

**Key words:** *air quality index (IKAWA), atmospheric chemistry, air pollution, ozone, total solar radiation, ultraviolet radiation, UV Index, multiple linear regression method, coefficient of determination, F – statistics.*

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Слънчевата радиация е важен природен фактор, формиращ климата на планетата и влияещ върху всички живи организми и околната среда [2, 12].

Измерването или предсказването на слънчевата радиация, както изследването на нейното влияние върху качеството на атмосферния въздух (КАВ), има несъмнено значение за опазването на околната среда и в частност - на човешкото здраве. За местата, където радиационните измервания са оскъдни или липсват, теоретичните косвени оценки на слънчевата радиация придобиват особено значение.

Ултравиолетовият индекс [11] характеризира нивото на слънчевата ултравиолетова радиация, достигаща повърхността на Земята. Той е индикатор за възможността за увреждане на различни фотобиологични типове кожа. Установяването на вредните ефекти върху човека и неговото здраве води до необходимостта от прецизни и навременни изслед-

вания на ултравиолетовата радиация и прогнозиране на ултравиолетовия индекс.

В страната има добре организирана Национална автоматизирана система за екологичен мониторинг (НАСЕМ), която следи КАВ на базата на няколко показателя, посочени в чл. 4 от Закона за чистотата на атмосферния въздух [14]. Индикаторът (индексът) за КАВ (ИКАВ) за Община Бургас [16] се изчислява на основа на шест от контролираните замърсители на въздуха: азотен диоксид, серен диоксид, прахови частици, сероводород, озон и стирен. Не е достатъчно изучено и не са измерени количествени взаимовръзки, описващи зависимостта между слънчевата радиация и концентрацията на озона като продукт на атмосферни фотохимични процеси.

Важен проблем за Община Бургас са сравнително високите нива на озон и въглеродороди поради увеличената продукция на стокони бензини от „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас” АД. Поради това е необходимо разработването на нови количествени методи за из-

следване и управление на качеството на атмосферния въздух по отношение на този важен за града атмосферен замърсител.

## МЕТОДИ НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За изчисляване на сумарната слънчева радиация се използват данни от PVGIS-CMSAF [9]. Структурата на регресионното уравнение има вида:

$$G = b + a_1.t + a_2.t^2 + a_3.t^3 + a_4.t^4 + a_5.t^5 + a_6.t^6 \quad (1),$$

където:  $G$  – сумарна слънчева радиация върху единица площ за единица време (интензитет, инсоляция);  $W/m^2$ ;  $b, a_1, a_2, \dots, a_6$  – регресионни коефициенти;  $t$  – времето. Наименованията, обозначенията и единиците на измерване са според система SI [10].

За оценка на качеството на регресионните модели се използва коефициентът на детерминация  $R^2$ , който определя степента на линейна зависимост между включените в модела регресори и предсказаната стойност на изходната величина [7,13,17]. Задължително условие в този случай е проверката на значимостта на  $R^2$ , за което се използва критерият на Fisher:

$$F = \frac{R^2}{(1-R^2)} \cdot \frac{(N_1 - k)}{(k-1)}, \quad (2),$$

където:  $k$  – броят на оценяваните параметри на модела;  $N_1$  – обемът на извадката от експериментални данни.

Критерият на Fisher е със степени на свобода  $v_1 = k - 1$  и  $v_2 = N_1 - k$ .

При  $F > F(\alpha, v_1, v_2) = F_{crit}$ , стойността на  $R^2$  е значима и може да се използва за оценка на адекватността на модела. Колкото по-висока е изчислената стойност на  $R^2$ , толкова по надежден е изведеният регресионен модел при ниво на значимост  $\alpha$ .

За изчисляването на биологически активната ултравиолетова радиация се използва формула, предложена от Carvalho [3], който в резултат от многогодишни измервания установява, че има линейна връзка между ултравиолетовия индекс  $UVI$  и сумарната слънчева радиация

$$\frac{UVI}{UVI_o} = 0.7017 \left( \frac{G}{G_o} \right) - 0.0312 \quad (3),$$

където:  $UVI_o$  – ултравиолетовият индекс при чисто от облаци небе.

За изчисляване на ултравиолетовия индекс  $UVI$  по месеци за периода от 8 до 17 часа (средна продължителност на слънчевото греене по месеци) се използва регресионно уравнение от вида

$$UVI = b + a_1.t + a_2.t^2 + a_3.t^3 + a_4.t^4 + a_5.t^5 + a_6.t^6 + a_7.t^7 + a_8.t^8 + a_9.t^9 \quad (4),$$

където:  $b, a_1, a_2, \dots, a_9$  – регресионни коефициенти;  $t$  – време.

Моделирането на ултравиолетовата радиация за Община Бургас е представено на Международната научна конференция в Стара Загора през 2014 [8].

ИКАВ се фокусира върху възможните последици за човешкото здраве, които могат да се проявят в рамките на няколко часа или дни след дишане на замърсен въздух. Използва се методиката на Американската агенция за околна среда US EPA [1,6].

ИКАВ [4] се определя по формулата

$$x = \frac{a}{M} \quad (5),$$

където:  $a$  – измерената концентрация,  $\mu g/m^3$  или  $mg/m^3$ ;  $M$  – НОЧЗ за съответния период. Показателите за  $SO_2, NO_2, O_3, H_2S$  и  $C_8H_8$  се базират на 1 часови средни стойности; показателят за  $ФПЧ_{10}$  се изчислява по метода на 24-часова плаваща средна стойност.

Тропосферният озон се образува предимно като продукт от разпадането на азотния диоксид под действието на интензивна слънчева светлина ( $\lambda \leq 410 \text{ nm}$ ).

За изчисляване на ИКАВ по отношение на озона  $P$  е избрано регресионно уравнение от вида

$$P = b + a_1.t + a_2.t^2 + a_3.t^3 + a_4.t^4 + a_5.t^5 + a_6.t^6 + a_7.t^7 + a_8.t^8 + a_9.t^9 + a_{10}.t^{10} + a_{11}.t^{11} \quad (6),$$

където:  $b, a_1, a_2, \dots, a_{11}$  – регресионни коефициенти;  $t$  – време.

Разработен е имитационен модел за изследване на сумарна слънчева радиация ИКАВ по отношение на озона и ултравиолетов индекс за Община Бургас.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Изчислена е сумарната слънчева радиация по регресионно уравнение (1) за четири пункта за мониторинг на Община Бургас (АИС Меден Рудник (европейски код BG0063A), АИС Долно Езеро (европейски код BG0044A), ДООС OPSIS (европейски код BG0056A) и Мобилна станция) по данни от PVGIS-CMSAF [9]. Измерените стойности покриват периода 2001-2012 г. и интервала от 4.87 до 19.87 h със стъпка 0.25 h (15 минути).

В съответствие със световната практика, за всеки месец от годината се избира един „представителен“ ден (обикновено 15<sup>-то</sup> число). Klein [5] предлага концепцията „проектна година“, при която се използват многогодишни данни за слънчевата радиация, които най-често се представят като часови стойности от денонощното разпределение.

За изчисляване на ултравиолетовия индекс за Община Бургас се използва уравнението на Carvalho (3). За сумарната почасова слънчева радиация се взема средноаритметичната стойност от четирите пункта на мониторинг (АИС Долно Езеро, АИС Меден Рудник, ДООС OPSIS и Мобилна станция). По същия начин, по часове за даден месец от годината, се определя и сумарната глобална инсоляция  $G_o$ . За тази цел са използвани данни за измерени стойности на сумарната слънчева радиация [9], за период 2001-2012 г.

Изчислен е по месеци ултравиолетовият индекс за стойности на времето от 8 до 17 часа чрез метода на множествената регресия по уравнение (4).

В статията са използвани данни за едно-часови средни стойности на концентрациите на озона в атмосферата за четирите разглеждани пункта за мониторинг. Изчислени са техните средномесечни концентрации за интервал време от 8 до 17 ч., колкото е средната минимална месечна продължителност на слънчевото греене.

ИКАВ по отношение на озона се изчислява по формула (6), в която  $a$  – средномесечна концентрация на озона за 2012 г.,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;  $M = 180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , Норма за опазване на човешкото здраве (НОЧЗ) за период на измерване 1 час, Праг за информиране на населението (ПИН).

В таблица 1 са дадени изчислените стойности на F-критерия и коефициента на детерминация на моделите (1), (4) и (6) за АИС Долно Езеро по месеци. За другите пунктове за мониторинг на Община Бургас тези параметри имат подобни стойности.

Наличните измерени стойности на сумарната слънчева радиация обаче са различни за отделните месеци, като варират от 36 до 61. Предвид това, параметрите на критерия на Фишер се определят, както следва:  $\alpha = 0.05$ ;  $\nu_1 = 6$ ;  $\nu_2 = 29 \div 54$ .

Оттук следва, че критичната стойност:

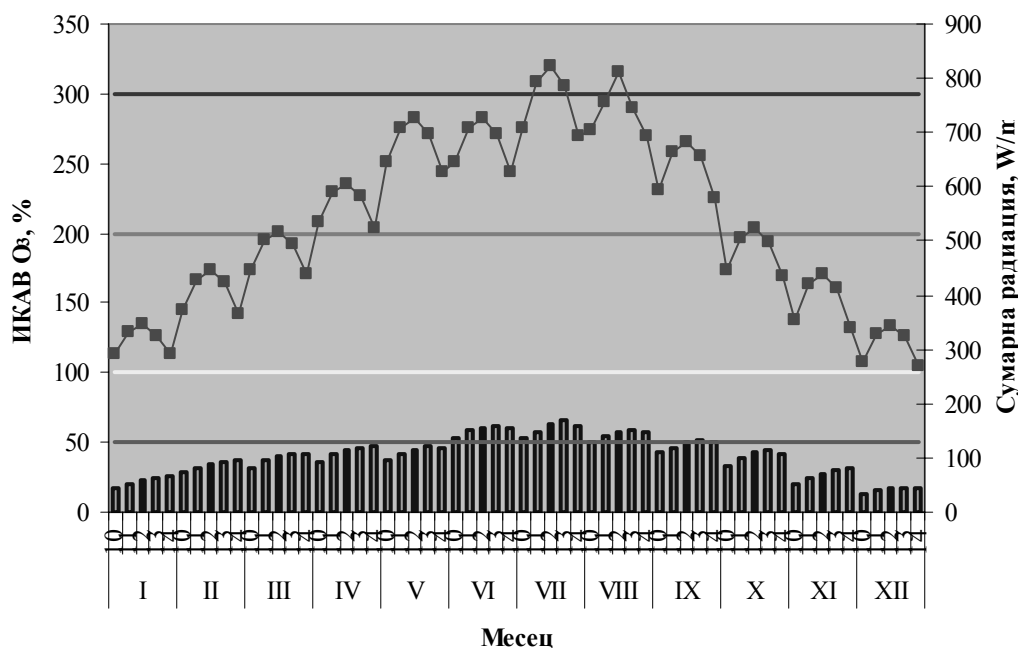
$$F_{crit} = 2.27 \div 2.42.$$

От таблица 1 се вижда, че стойностите на коефициента на детерминация са много близки до единица ( $R^2 > 0.99$ ), за да се приеме, че моделите се характеризират с добро качество и надеждност, а стойностите на F-критерия потвърждават тяхната значимост.

**Таблица 1.** Статистически параметри на качеството на моделите (1), (4) и (6) за АИС Долно Езеро по месеци

Месец	Слънчева радиация		УВ индекс		ИКАВ за озон, %	
	$F$	$R^2$	$F$	$R^2$	$F$	$R^2$
Януари	5802.31	0.9988	117.42	0.9635	407.19	0.9739
Февруари	1751.61	0.9951	401.42	0.9866	239.42	0.9564
Март	2621.96	0.9963	249.77	0.9770	208.80	0.9503
Април	2817.81	0.9964	885.96	0.9928	676.16	0.9841
Май	3520.99	0.9968	567.62	0.9874	226.03	0.9540
Юни	3701.31	0.9969	1255.46	0.9942	271.89	0.9960
Юли	4344.35	0.9974	718.27	0.9899	952.40	0.9887
Август	3444.39	0.9970	1243.00	0.9947	174.05	0.9937
Септември	2771.26	0.9965	327.02	0.9813	470.03	0.9773
Октомври	2579.65	0.9966	380.95	0.9856	221.41	0.9530
Ноември	2539.83	0.9969	220.56	0.9783	152.26	0.9933
Декември	2105.69	0.9964	220.56	0.9783	329.99	0.9680

## АИС Долно Езеро



**Фиг. 1.** Изчислените стойности на сумарната слънчева радиация и ИКАВ по отношение на озона за АИС Долно Езеро

За другите изследвани пунктове за мониторинг се получават подобни резултати.

На фиг. 1 е представена графично зависимостта между изчислените стойности на сумарната слънчева радиация и ИКАВ по отношение на озона за АИС Долно Езеро. Графиките са за периода от 10 до 14 часа, когато е най-силно слънчевото греене.

От фиг. 1 се вижда, че нивото на опасност за здравето за летните месеци е умерено (жълт цвят) според Американската агенция за околна среда US EPA. Наблюдава се ясно изразена зависимост в изменението на ИКАВ по отношение на озона и на сумарната слънчева радиация. За летните месеци ИКАВ е най-голям, което отговаря на по-високи стойности на сумарната слънчева радиация. През юли месец в 13 часа е пресметната най-висока средна стойност на ИКАВ по отношение на озона (65.51 %), а през декември – най-ниска (12.21 %).

Направеният анализ показва ясно изразена закономерност и взаимовръзка между стойностиите на сумарната слънчева радиация и концентрацията на озона (ИКАВ по отношение на озона).

Озонът е един от основните замърсители на въздуха и освен това, доколкото той практически изцяло е продукт на атмо-

сферни процеси, неговата концентрация (индексът за качеството на атмосферния въздух по отношение на озона) са показателни за степента на замърсяване на въздуха в дадена област.

Постигнатите в процеса на нашето изследване резултати намират своето практическо приложение при разработването на имитационен модел за изчисляване на:

- сумарната слънчева радиация,  $W/m^2$ ;
- ултравиолетовия индекс при нормални условия;
- ИКАВ по отношение на озона.

Работата със софтуерния продукт е максимално опростена и лесна, което дава възможност с него да работят изключително широк кръг ползватели. За тях не са необходими никакви специални компютърни умения.

Необходимата входна информация е сведена до задаване на времето (час, минути) с единственото ограничение – специфицираното време от деня да попада в интервала от 8 до 17 часа, който е най-малката средна продължителност на слънчевото греене по месеци.

Изходната информация (резултатите) покрива всички месеци в годината и всички пунктове за мониторинг – в този случай

разглеждани като различни области от територията на Община Бургас.

Стойностите на ИКАВ и съответните нива на опасност за здравето се визуализират в съответствие с възприетите от Американската агенция за околна среда US EPA класификация и цветовете:

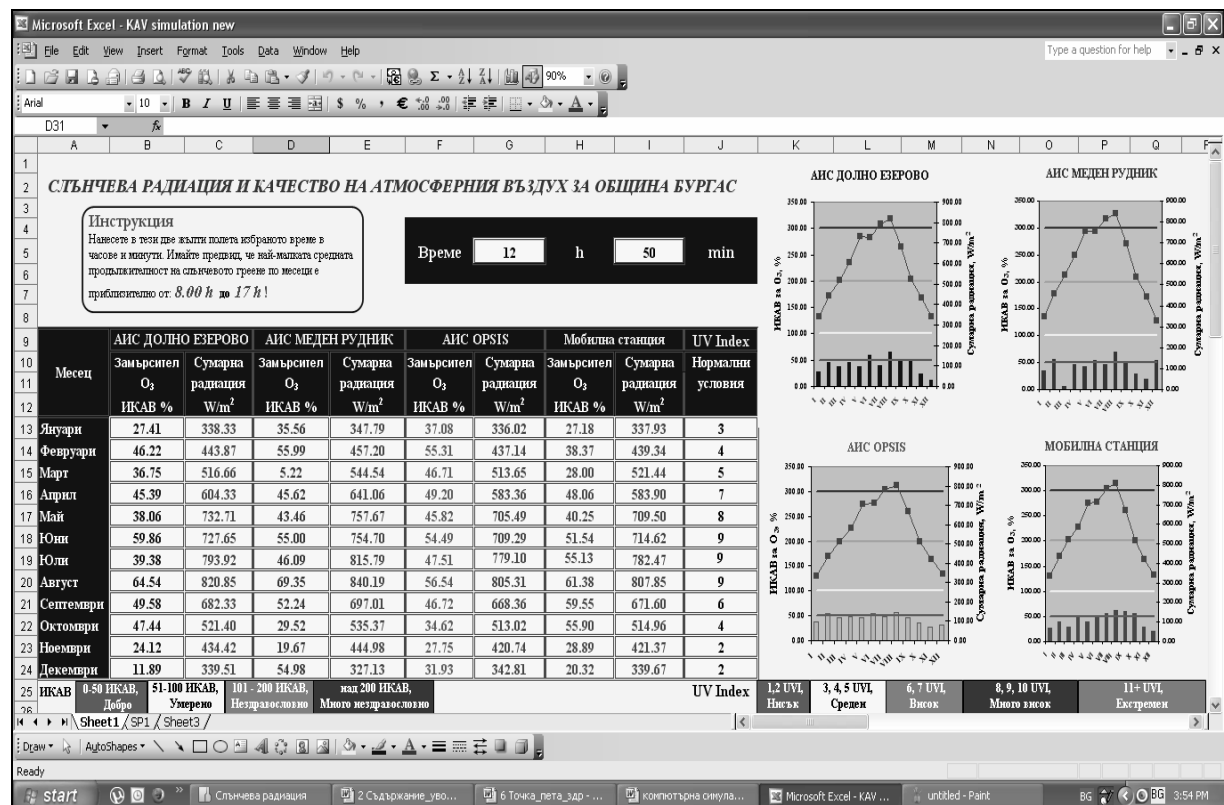
- 0 – 50 ; **Добро ; Зелен.**
- 51 – 100 ; **Умерено ; Жълт.**
- 101 – 200 ; **Нездравословно; Оранжев.**
- над 200; **Много нездравословно ; Червен.**

Според общоприетите международни стандарти UV индексът се визуализира:

- 1, 2 UVI ; **Нисък ; Зелен**
- 3, 4, 5 UVI ; **Среден ; Жълт**
- 6, 7 UVI ; **Висок ; Оранжев**
- 8, 9, 10 UVI ; **Много висок ; Червен**
- 11+ UVI ; **Екстремн ; Лилав**

Симулационният модел е реализиран в средата на Excel. Работният дисплей е представен на фиг. 2.

От дясната страна на таблицата се представят четири графика, представящи промяната на слънчевата радиация и ИКАВ на атмосферния въздух за озона по месеци.



**Фиг. 2.** Компютърна симулация за сумарна слънчева радиация и ИКАВ за озон, Община Бургас

Компютърната симулация позволява изчисляването на сумарна слънчева радиация, ултравиолетовата радиация и индекса на качеството на атмосферния въздух по отношение на озона по месеци. Симулационният модел може да се използва и за други области на България.

Разработеният имитационен модел може да се използва в комбинация с прогнози за времето или данни за качеството на атмосферния въздух.

Полезността на разработения софтуерен продукт се изразява в това, че дава възможност за повишаване на информираността на

населението за вредните последствия от ултравиолетовата радиация.

Информацията за сумарната слънчева радиация би била полезна и за практиката (при проектиране на соларни системи, парници, фотоволтаици и др.).

## ИЗВОДИ

1. Разработен е имитационен модел за изследване на сумарна слънчева радиация, ИКАВ по отношение на озона и ултравиолетов индекс за Община Бургас по месеци за 2012 г. за четири пункта за мониторинг.

2. Направена е проверка на качеството на моделите чрез критерия на Fisher. Коефициентите на детерминация са много близки до единица, което показва, че регресионните модели са значими и могат да се използват за анализ и оценка.

3. От направения анализ се вижда, че се наблюдава ясно изразена зависимост между ИКАВ по отношение на озона и на сумарната слънчева радиация. За летните месеци ИКАВ е най-голям, което отговаря на по-високи стойности на сумарната слънчева радиация.

4. Компютърната симулация позволява изчисляването на сумарна слънчева радиация, ултравиолетова радиация и ИКАВ по отношение на тропосферен озон по месеци. Симулационният модел може да се използва и за други градове и области на България.

5. Разработеният имитационен модел може да се използва в комбинация с прогнози за времето или данни за КАВ.

8. Полезността на разработения софтуерен продукт се изразява в това, че дава възможност за повишаване на информираността на населението за вредните последствия от ултравиолетовата радиация. Информацията за сумарната слънчева радиация би била полезна и за практиката (при проектиране на соларни системи, парници, фото-волтаици и др.).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Air Quality Index (AQI) – A Guide to Air Quality and Your Health, US EPA, 9 December (2011), [www.airnow.gov](http://www.airnow.gov).
2. Alexandrov, V., M. Schneider, E. Koleva, J. Moisselin. Climate Variability and Change in Bulgaria during the 20<sup>th</sup> Century. *J. Theoretical and Applied Climatology*, Vol. 79, (2003), pp. 133–149.
3. Carvalho, F. A Simplified Spectral Model for UV Irradiance Computations. *Journal Chemistry and Radiation Changes in the Ozone Layer*, May 15-24, Kolymari, Kriti, Greece, (1999).
4. Clean Air Act, Ministry of Environment and Water and Ministry of Health, last amended State Gazette, 26 November (2012).
5. Klein, S. Calculation of Monthly Average Insolation on Tilted Surfaces. *Journal of Solar Energy*, Vol. 19 (1977), pp. 325-329.
6. Mintz, D. Technical Assistance Document for the Reporting of Daily Air Quality – the Air Quality Index (AQI), North Carolina: US EPA Office of Air Quality Planning and Standards. EPA-454/B-09-001, (2009).
7. Multiple Regression. - <http://www.kirova.org/Mnogestvena-regresia.doc>.
8. Nikolaeva Z., T. Mihalev. Modeling ultraviolet radiation for Burgas Municipality. *International Scientific on-line Journal Science & Technologies*, Volume IV, Number 3: Natural and Mathematical science, Publishing House Union of Scientists – Stara Zagora, Bulgaria, ISSN 1314-4111, (2014), pp. 15 – 19.
9. Solar Radiation Databases, [www.photovoltaic-software.com/solar-irradiation-database.php](http://www.photovoltaic-software.com/solar-irradiation-database.php).
10. Taylor, B., A. Thompson (Editors). *The International System of Units (SI)*. NIST Special Publication 330, National Institute of Standards and Technology, US Department of Commerce, Washington, March (2008).
11. World Health Organization, World Meteorological Organization, United Nations Environment Program, International Commission on Non-Ionizing radiation. *Global Solar UV Index. A Practical Guide*, Geneva, Switzerland, (2002).
12. Александров, В., П. Симеонов, В. Казанджиев, Г. Корчев, А. Йотова. *Климатични промени*. НИМХ – БАН, София, 2010.
13. Димитрова, Р., Ж. Михайлова. Система за обучение по статистика и статистически изчисления с Excel. - <http://teststat.hit.bg/>.
14. Закон за чистотата на атмосферния въздух. Министерство на околната среда и водите и Министерство на здравеопазването. Последно изменение ДВ, бр.88, 9.11. 2010.
15. Качество на въздуха в Бургас. Община Бургас. - [www.air.burgas.bg](http://www.air.burgas.bg).
16. Куцаров, Р. *Замърсяване на въздуха*. Печатна база при Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас, 2001.
17. Марков, С. *Математическо моделиране*. С., Наука, 1997.

## РЕАЛИЗИРАНЕ НА ПРЕЦИЗНИ РЕЗИСТИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА МУЛТИЧИПНИ МОДУЛИ

Димитър Парашкевов, Павлик Рахнев

### REALIZATION OF PRECISE RESISTIVE ELEMENTS FOR MULTICHIP MODULES

Dimiter Parashkevov, Pavlik Rahnev  
E-mail: parashkevov@abv.bg

#### ABSTRACT

*A review of all stages of manufacturing precise resistive elements is presented. Control measurements and operations during the production process are discussed. The apparatus and auxiliary instruments are mentioned. The rules for separating elements according to their accuracy are listed. The schemes of the produced elements are shown.*

**Key words:** chip resistor, multichip module, accuracy, thermal stabilization, passivation, fitting

#### ВЪВЕДЕНИЕ

По принцип всички методи за отлагане, описани в [1,2,4], съпътствани от своите предимства и недостатъци, са подходящи за получаване на метализирани заготовки за дискретни резистори и матрици. Както е отчетено там обаче, най-подходящи за прецизни резистори и микромодули са взривното изпарение или магнетронното катодно разпръскване, които от гледна точка на качествата на резистивния слой са почти равностойни. Разгледачите по-долу в тази глава резистивни елементи и модули са на основата на слоеве NiCr, получени по горните методи (ако не се споменава друго).

Последователността при изготвяне на нихромни чип-резистори и матрици е следната: вакуумно отлагане на слоевете-фотолитография-термостабилизация-донастройка-скрайбиране-търговски подбор (фиг. 1). Първата и третата стъпка в този технологичен ред определят качествата на резистивния слой. Те са описани подробно. Останалите етапи от технологичния процес играят съществена роля за качествата на готовите резистори и мултичипни модули.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

Нека в самото начало изредим основните операции от технологичния ред, тръгвайки от

метализираните пластини до получаване на готови резистивни елементи и микромодули:

##### А. Първоначален оглед и контрол

Огледът трябва да установи има ли прекъснатост на слоя, драскотини, вградени едри частици и др. видими дефекти. Качествените пластини се отделят за по-прецизен оглед под микроскоп и измерване на повърхностното съпротивление  $R_s$ . Останалите пластини се регенерират.

Обстойният микроскопски оглед се извършва с два микроскопа:

- МБС 9 (Русия), увеличение  $3.33 \div 100$  пъти, полезрение  $\Phi = 80$  mm, т. е. с него е възможен оглед на една стандартна ситалова подложка. Недостатък на микроскопа е, че не изявява дефектите на слоя;

- металографски Carl Zeiss – Jena (Германия), с възможности за наблюдение в отразена поляризована светлина.

Проверката за адхезия се извършва под микроскоп, след надраскване с игла.

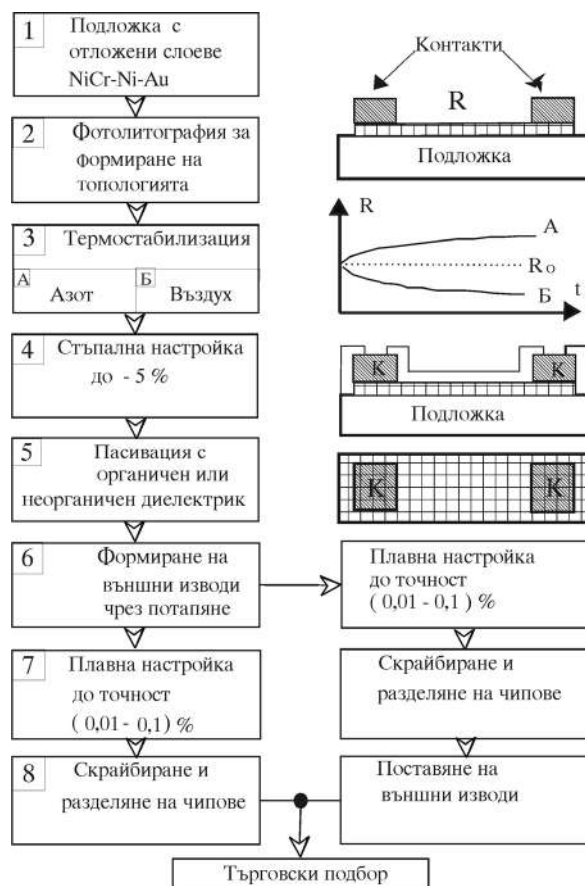
##### Б. Измерване на повърхностното съпротивление - $R_s$

Използвана е четирисондова установка VSM-100 (Германия), с възможност за измерване както на  $R_s$ , така и на  $\rho$ . Обхват на измерените стойности  $0 \Omega - 20 M\Omega$ .

##### В. Фотолитографска обработка

Тук само споменаваме тази операция като пореден технологичен етап. Подробно ще се спрем на нея по-долу.





Фиг. 1. Технологична блок-схема за изготвяне на нихромни чип-резистори и матрици

#### Г. Измерване на дебелината на слоя

Чрез фотолитографски методи оформяме рязко стъпало в слоя. Уредите, с които измервахме, са: пертограф С-50 (Англия-разделителна способност 100 Å) и Talystep (Англия-разделителна способност 20 Å). Вторият уред използваме и за измерване на грапавостта на пластините преди и след почистване.

#### Д. Оглед и измерване на получените структури

На всеки междинен етап от фотолитографската обработка се налага оценка на получените конфигурации. Това се извършва с използването на горепосочените микроскопи. При тези огледи се следи за съвместяване на шаблона, правилността на получените ръбове (рязкост на линията, проявяване, евентуални окъсявания върху меандъра, изменение на геометричните размери на изображението в сравнение с тези на шаблона, подецване).

#### Е. Измерване на съпротивлението R и температурния коефициент TCR на съпротивлението на резисторите

Съпротивленията се измерват върху цялата пластина на сондова установка. TCR се измерва според изискванията при температури 25°C и 125°C за определяне на TCR.

#### Ж. Термостабилизация и защита

Ролята на термостабилизацията за стабилността и ниския TCR на слоевете е изяснена в трета глава. Там указваме необходимостта от използване на вакуум и различна газова среда (инертен газ, кислород или въздух) за получаване на необходимото преструктуриране на слоя с оглед подобряване на характеристиките му. Такава термостабилизация в среда на кислород може да се използва и за пасивация на нихрома. Съоръжението, позволяващо контролиран газов състав и температура по време на процеса, е термобарокамера – скъпо съоръжение, с каквото не разполагаме. За да постигнем все пак една от целите, се налага преустройство на вакуумна сушилня. Сушилнята е полска, тип РТ-200 с възможност за работа до 250°C. Предното ѝ стъкло е отстранено. На негово място е поставена неръждаема ламарина, в центъра на която пробиваме отвор с  $\Phi = 65$  мм, в центъра на който чрез

заливане от външна страна с епоксидна смола се вграждат 10 двойки изолирани проводници. Вътрешните им краища са с възможност за запояване.

Напускането на газ в сушилната става чрез допълнително вграден към нея еднопътен кран. Самият процес на напускане на газ се предхожда от вакуумиране на сушилната чрез вакуум-помпа. За да гарантираме състава на газовата атмосфера по време на термостабилизацията, правим следния експеримент. При различни температури  $100 \div 220^\circ\text{C}$  пространството на вакуум-сушилнята се вакуумира до пределно възможния вакуум  $p = 0.1 \text{ Pa}$ . В рамките на 3 часа този вакуум не е нарушен, включително и при най-високите допустими температури.

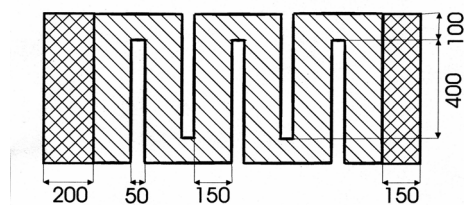
Това е необходимото условие за гарантиране на определен газов състав по време на термостабилизацията.

### 3. Краен контрол и подбор на резисторите

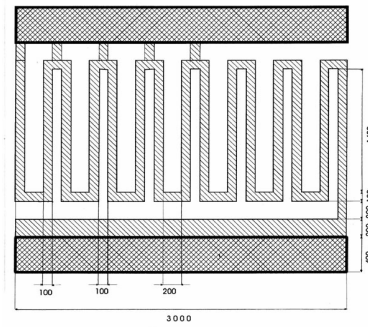
Готовите подложки с резистори след извършване на операциите дотук се подлагат на пълни или частични измервания на  $R$  и  $\text{TCR}$ . При доказани общо за цялата подложка стойности на съпротивлението  $R = \pm 5\% R_n$  и  $\text{TCR} < 200 \text{ ppm/K}$ , резисторите се отделят в кутия за годни чип резистори. Ако те не отговарят по допуск, но изпълняват условието  $\text{TCR} < 200 \text{ ppm/K}$ , отиват за юстиране до допуск под  $5\% R_n$ . Ако е изпълнено изискването за допуск, но не и това за  $\text{TCR}$ , те се отделят за съхранение в кутия за резистори с общо предназначение.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

По-долу представяме като пример проектирани и реализирани от нас чип-резистор (фиг.2) и чип-резистивна матрица (фиг. 3) :



Фиг.2. Увеличен вид на чип резистор (размерите са в  $\mu\text{m}$ )



Фиг.3. Увеличен вид на чип резистивна матрица (размерите са в  $\mu\text{m}$ )

Върху една стандартна ситалова подложка с размери  $60 \times 48 \text{ mm}$  се помещават 308 чип-резистори или 36 резистивни матрици с номинална разсейвана мощ, съответно:  $P_{\text{ч.р.}} = 0,150 \text{ W}$  и  $P_{\text{р.м.}} = 0,250 \text{ W}$ .

Резистивната матрица е резистор с възможност за получаване на набор от резистори чрез промяна на дължината на резистивната пътека (меандъра). Ако меандърът е с правоъгълни извивки, и при двата прибора номиналното съпротивление се изчислява по формулата:

$$R_n = (0,55 \cdot p + L \Sigma / b) \cdot R_s [\Omega] \quad (1)$$

Тук  $p$  е броят на извивките (ъглите) в конфигурацията,  $L \Sigma$  - сумарната дължина на правоъгълните участъци (без ъглите),  $b$  - ширината им,  $R_s$  - повърхностното съпротивление на слоя в  $\Omega/$ .

Както за чип-резистора, така и за резистивната матрица са разработени съответните шаблони. Предназначението на шаблона за чип-резистора е да удовлетвори изискванията на нихромната технология за получаване на резистори с обхват до  $10 \text{ M}\Omega$ . Номиналната разсейвана мощност на резисторите, получени от матрицата, е  $P_n = 0.250 \text{ W}$ , а за чип-резисторите -  $P_n = 0.125 \text{ W}$ . И двата шаблона са изготвени чрез създаване на топологията на резисторите върху рубелит на координатограф, позволяващ точното задаване на всяка от линиите на резистора. Оригиналът после се намалява 100 пъти и се пренася върху фоточувствителен дребно-зърнест филм чрез висококачествена фото-камера с размери на изображението  $60:60 \text{ mm}$ . При това положение минималните размери, които се получават върху шаблоните, са: за шаблон от фиг. 2 -  $114 \text{ мкм}$ , а за шаблона на фиг. 3 -  $38 \text{ мкм}$ .

Нихромът осигурява технологично използвани слоеве с листово съпротивление  $R_s = (30 \div 300) \Omega/$ . От друга страна, от формула

(1) може да се пресметне съпротивлението на чип-резистора, изразено чрез  $R_s$ :  $R_{ч.р.} = 32,4 R_s$ . Обединени, тези две условия дават възможност чрез промяна на  $R_s$ , без донастройка, да се покрие диапазонът на номинални стойности на чип-резистора  $R_{ч.р.} = (1 \div 10) \text{ к}\Omega$ .

За резистивната матрица от формула (1) получаваме пет различни стойности на съпротивлението, изразени чрез  $R_s$ , а именно:  $R_{м.1} = 106,15 R_s$ ,  $R_{м.2} = 133,35 R_s$ ,  $R_{м.3} = 163,55 R_s$ ,  $R_{м.4} = 193,75 R_s$  и  $R_{м.5} = 225,35 R_s$ . Съотношението между отделните съпротивления е както следва:  $R_{м.1} : R_{м.2} : R_{м.3} : R_{м.4} : R_{м.5} = 1 : 1,25 : 1,54 : 1,83 : 2,1$ . Такова е и съотношението между номиналните стойности на съпротивленията от ред Е 96, с допуск  $\pm 1\%$  - едно от изискванията за прецизен резистор. Тези стойности се включват в по-висшия ред Е 192 с допуск  $\pm 0,5\%$ . Конкретната принадлежност на една матрица към даден клас зависи от технологичния порядък (със или без настройка) и от търговския подбор. Ролята на  $R_s$  е да увеличи обхвата на номиналните стойности.

Например при  $R_s = 30 \Omega/$  получаваме за  $R_1$  т.е. най-ниското съпротивление  $R_1 = 3184,5 \Omega/$ . Най-малкото съпротивление което можем да получим с този шаблон е резистор със стойност  $3,2 \text{ к}\Omega$ .  $R_5$  при  $R_s = 30 \Omega/$  е  $6,7 \text{ к}\Omega$ . Това е обхвата на този шаблон при минимална стойност на  $R_s$ . При  $R_{s\max} = 300 \Omega/$ ,  $R_1 = 32 \text{ к}\Omega$ ,  $R_5 = 67 \text{ к}\Omega$ .

С повърхностни съпротивления в диапазона  $R_s = 30 \div 300 \Omega/$  е възможно покриване на целия обхват от номинални стойности ( $3 \div 70$ )  $\text{к}\Omega$ . Това са най-търсените номинали в областта ( $1 \div 100$ )  $\text{к}\Omega$ . Предназначението на шаблона е да отговори точно на тези изисквания. Той удовлетворява изискванията на нихромната технология за получаване на резистори в обхват до  $70 \text{ к}\Omega$ , а може да се използва и за получаване на високоомни резистори от порядъка на стотици  $\text{к}\Omega$ , ако вместо нихромнен се използват керметни слоеве /Cr-SiO или NiCr-SiO/, с доказани  $R_s$  от порядъка  $500 \div 2000 \Omega/$ .

При чип-резистора (Фиг. 2) не може да се изменя конфигурацията, а от там и да се променят номиналните стойности. При него единствената възможност за изменение обхвата от номинални стойности е промяна на повърхностното съпротивление  $R_s$ , т.е. при

различни стойности на  $R_s$  получаваме различен обхват от номинали.

Номиналната стойност на съпротивлението изчисляваме по формула  $1e R_1 = 32,4 R_s$ .

Например при  $R_s = 30 \Omega/$  получаваме стойност на най-ниското съпротивление  $R_1 = 972 \Omega$ . Най-малката стойност, която може да се получи от този шаблон е  $1 \text{ к}\Omega$ . При  $R_s = 300 \Omega/$  съпротивлението, което се получава е  $R = 9720 \Omega$  или  $9,7 \text{ к}\Omega$ .

При получаване на прецизни чип-резистори и матрици използваме пластини от две металizacionни системи. Първите са от системата NiCr/Ni/Ag и са подготвени при нас по описания по-горе начин, а другите – от системата NiCr/Ni/Au, произведени в ИМЕ-София. Основно използваме изходни пластини с  $R_s = 150 \Omega/$ . Това листово съпротивление е със сравнително най-добра стабилност във времето [4] и чрез разработените шаблони покрива най-употребяваните номинални стойности  $R_n$  на резисторите. Върху част от пластините е отложен термично херметизиращ слой от SiO. Използвайки собствени шаблони и прилагайки две или три фотолитографии се оформят окончателно приборите. Изготвените чип-резистори и матрици на основата на слоеве NiCr/Ni, NiCr/Ni/Au и NiCr/Ni/Ag отложени върху ситал са незащитени, пасивирани и защитени със SiO.

По резултатите от измерване на  $R_n$  и TCR на завършените изделия, последните могат да се разделят на няколко групи [3]:

I група – прецизни чип-резистори и матрици; всички резистори и матрици върху подложките са с  $TCR \leq \pm 50 \text{ ppm/K}$  и отклонение

от номинала  $\frac{\Delta R}{R_i} = \pm 1\%$ . Резисторите от тази група удовлетворяват изискванията на ред Е 96. На подложките няма съществени дефекти от фотолитографската обработка [6].

II група – точни резистори

При тях  $TCR = \pm 50 \text{ ppm/K}$ , но  $\frac{\Delta R}{R_i} = \pm 5\%$ . Тези резистори удовлетворяват номиналния ред Е 24.

III група - за всички резистори от групата важи :  $TCR \leq \pm 200 \text{ ppm/K}$ ,  $\frac{\Delta R}{R_i} = \pm 10\%$ . Удовлетворяват изискванията на ред Е12.

IV група – с общо предназначение

Резисторите са с  $TCR \leq 300 \text{ ppm/K}$ ,  $\frac{\Delta R}{R_i} \leq 15\%$ . Освен това тук има резистори с фатални дефекти, водещи до катастрофални откази.

Част от прецизните чип-резистори и матрици от първа група са на основата на NiCr/Ni. Резисторите от тази група могат да се предложат групово върху подложка с гаранция за тяхното качество.

Резисторите от II и III група по отношение на TCR също отговарят на изискването на прецизни. По отношение на Rн са възможни два подхода. Първият включва електроискрова или лазерна донастройка на резисторите от подложката, докато групово удовлетворят

$$\frac{\Delta R}{R_i} \leq 1\% .$$

Втората възможност е подложката да бъде скрайбирана на отделни чипове и да се направи подбор по Rн. Резисторите от IV група

изискват при всички случаи скрайбиране и отбор.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Майсел, Р. Глэнг. *Технология тонких пленок*. М., Советское радио, 1977, т.1, р. 9, р. 405
2. Парашкевов, Д. Изготвяне на резистивни слоеве от NiCr посредством електронно-лъчево изпарение. - *Годишник на Университет "Проф. д-р Асен Златаров"*, Бургас, 2002, т. XXXI, с. 61-64
3. Четверков И. И., *Резисторы - справочник*, Энергоиздат, Москва, 1991
4. Vishay. Thin Film: Thin Precision Thin Film Chip Resistors Document Number: 60025 Revision 22-Jan-06

## ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА ЗВЕЗДОВИДНИ ХИБРИДНИ (AB)<sub>2</sub>C БЛОКОВИ СЪПОЛИМЕРИ

Емилия Иванова<sup>1</sup>, Ивайло Димитров<sup>1</sup>, Севдалина Турманова  
<sup>1</sup>Институт по полимери, Българска академия на науките, София 1113

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF STAR HYBRID (AB)<sub>2</sub>C BLOCK COPOLYMERS

Emilya Ivanova<sup>1</sup>, Ivaylo Dimitrov<sup>1</sup>, Sevdalina Turmanova  
<sup>1</sup>Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113, Bulgaria  
E-mail:sturmanova@btu.bg

### ABSTRACT

*Novel hybrid star-shaped block copolymers of (AB)<sub>2</sub>C architecture were synthesized. The asymmetrical C-block of star copolymers was formed through controlled ring-opening polymerization of N-carboxyanhydride of N<sup>ε</sup>-(benzyloxycarbonyl-L-lysine (ZLLys-NCA). The hybrid copolymers obtained are well defined and contain biocompatible, biodegradable and polypeptide segments.*

**Key words:** star hybrid (AB)<sub>2</sub>C block copolymers, preparation, structure

### ВЪВЕДЕНИЕ

Основната мотивация за дизайна и синтезирането на нови хибридни съполимери, съдържащи синтетични и полипептидни сегменти, е възможността за съчетаването в тях на желани свойства при потенциални биомедицински приложения. Поставените задачи в настоящата работа са свързани с получаване и охарактеризиране на хибридни съполимери, съдържащи полипептидни блокове. Постигнатите досега успехи в осъществяването на контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на N-карбоксиианхидриди на α-амино киселини при използването на макроинициатори, съдържащи амониевни групи [1-3], са реална предпоставка за използването на този метод за получаване на желаните хибридни полимерни архитектури. В случаите, когато амониевата група е в края или в средата на веригата, се получават хибридни линейни блокови или Y-подобни съполимери, а когато амониевни групи са разположени по дължината на веригата, се получават присадени съполимери. Комплексът от свойства на хибридните съполимери се определя от тяхната архитектура, от молекулните характеристики на съставлящите ги блокове и от способността на блока от синтетичен полимер да стабили-

зира вторичната структура на блока от полипептид.

Целта на настоящото изследване е да се синтезират хибридни съполимери с нелинейна архитектура чрез използване на предварително получени нови макроинициатори за полимеризация на NCA на ZL-лизин, съдържащи биосъвместими и биоразградими блокове.

### ЕКСПЕРИМЕНТ

#### 1. Използвани материали и реактиви

Диетиловият (*Fluka, Switzerland*) и петролевият (*Merck, Germany*) етери са сушени с натриев сулфат. N,N-Диметилформамидът (ДМФ, 99.8%, *Sigma-Aldrich, USA*) е сушен с двуфосфорен пентаоксид и отдестилиран под вакуум. Етилацетатът (EtAc, 99.8%, *Sigma – Aldrich, USA*) е сушен с калциев хидрид и отдестилиран. Трифосгенът (>99%, *Sigma-Aldrich, USA*), ацетонът (*Prolabo*) е използван без допълнителна обработка. ε-Бензилоксикарбонил-L-лизинът (ZLLys, 98%, *Fluka, Switzerland*) е използван без допълнително пречистване. Използван е трифункционален макроинициатор – полиоксигетилен с крайни хидроксилни групи и кватернизирана третична аминогрупа, разпо-

ложена по средата на полиетерната верига PLA-E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>-PLA, получена по процедура, описана в работа [4].

## 2. Синтез на звездовиден хибриден (AB)<sub>2</sub>C блоков съполимер [поли(D,L-лактид)-блок-ПЕГ]<sub>2</sub>-поли(ZL-лизин) (НУ)

### 2.1. Контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на ZLLys-NCA

Приготвят се два разтвора в инертна среда, съответно 0.5 g (0.088 mmol) PLA-E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>-PLA в 10 mL ДМФ, и 0.54 g (1.76 mmol) ZLLys-NCA в 5 mL ДМФ. Следва трикратно дегазиране на разтворите чрез последователно замразяване на реакционните колби в течен азот под вакуум и размразяване в етилов алкохол. Двата разтвора се събират чрез използване на спринцовка, като разтворът на ZLLys-NCA се прибавя на капки към разтвора на PLA-E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>-PLA в инертна среда (Ar). Полимеризацията протича в инертна среда при 60°C в продължение на 120 h. Разтворителят се отстранява на ротационен вакуум изпарител и остатъкът се екстрахира в ацетон за 24 h. Продуктът се отделя чрез филтруване през шотов филтър, след което се суши.

Добив: 0.71 g (74%).

<sup>1</sup>H ЯМР (DMCO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 1.47 (CH-(CH<sub>3</sub>-O), 1.82 (αCH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 1.94 (CH-CH<sub>2</sub>), 2.94 (αCH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>-N<sup>+</sup> + N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH), 3.52 (O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> + CH<sub>2</sub>-N<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>), 3.82-4.20 (αCH-NH + O=C-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O + CH-(CH<sub>3</sub>)-OH), 4.95 (Z-CH<sub>2</sub>), 5.21 (CH-(CH<sub>3</sub>)-O), 6.83-7.41 (αCH-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-NH + (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH + C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.89-8.20 (αCH-NH). ГПХ в ДМФ (спрямо PMMA стандарти): M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1.20.

## 3. Методи за анализ

### Инфрачервена (ИЧ) спектроскопия

ИЧ-спектрите на образците са регистрирани на инфрачервен спектрофотометър с Фурие трансформация IRAffinity-1 "Shima-dzu" в интервала 4000–400 cm<sup>-1</sup>.

## Ядрено магнитен резонанс (ЯМР)

ЯМР-спектрите на анализирани образци са регистрирани на апарат Bruker (Germany), Avance II, 600 MHz чрез разтваряне в съответен деутериран разтворител. Като вътрешен стандарт е използван остатъчният сигнал на разтворителя.

## Геловопроникваща хроматография

Молекулномасовото разпределение на синтезираните макроинициатори и на блоковите съполимери е определено в ДМФ на система, свързана с рефрактометричен и УВ детектори:

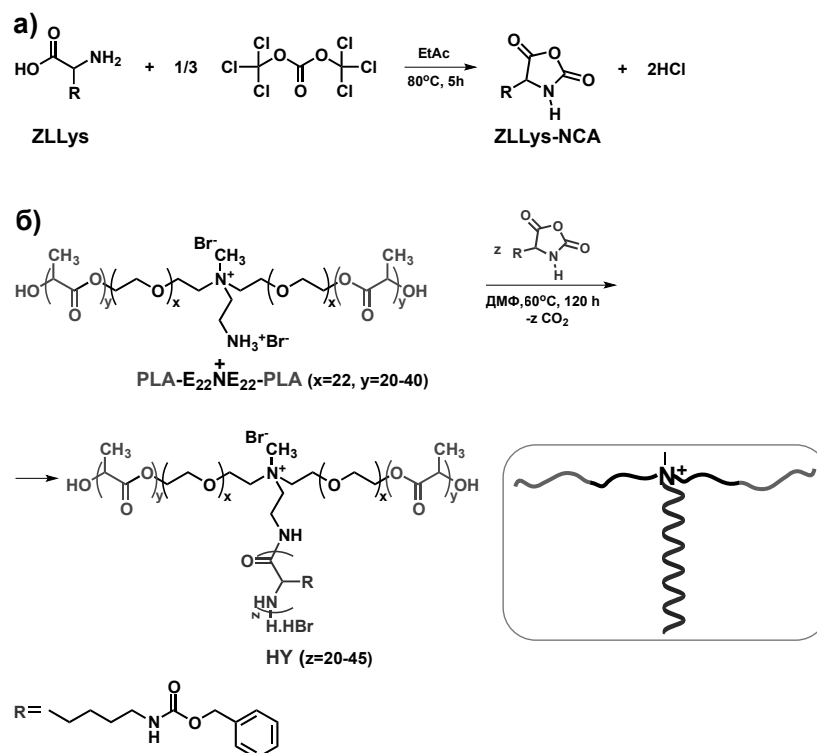
HLC-8320GPC от Tosoh Corporation Bioscience Division, състояща се от три PFG-микроколони (100 Å, 1000 Å и 4000 Å) от Polymer Standards Service (PSS), калибрирана с полиметилметакрилатни стандарти. Системата работи в ДМФ (+ 5 mM LiCl) при 50°C и скорост 0.3 mL min<sup>-1</sup>.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на N-карбоксиянхидрид на Z-L-лизин (ZLLys-NCA)

Получаването на хибридни звездовидни (AB)<sub>2</sub>C блокови съполимери се извършва чрез полимеризация на ZLLys-NCA, инициирана от макроинициаторите PLA-E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>-PLA, синтезирани от авторите в предходна работа [4]. За целта първо се синтезира цикличният анхидрид на защитен L-лизин. Реакцията на затваряне на цикъла се извършва с трифосген в етилацетат, съгласно процедурата, описана от Poché и съавтори [5] (Фиг. 1a).

Предимството при използването на етилацетат като реакционна среда е, че той е по-хидрофобен от широко използвания при тези реакции ТХФ и опасността от хидролизиране на формирация се анхидрид е по-малка. Етапът на пречистване на мономера е от особена важност. За да бъдат отстранени всякакви следи от HCl и соли на изходната аминокиселина, разтворът на продукта се охлажда и бързо се прекарва последователно през силно охладени разтвори на вода и на натриев бикарбонат.

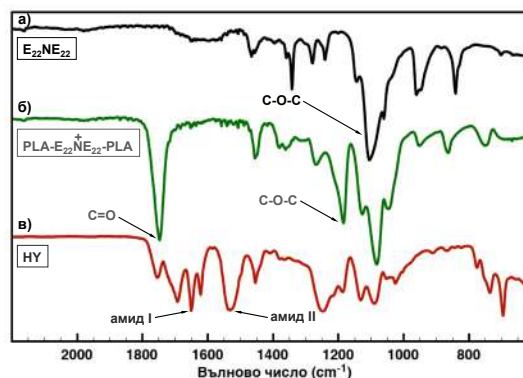


**Фиг. 1.** Синтез на хибридни звездовидни  $(AB)_2C$  блокови съполимери (HY): а) получаване на ZLLys–NCA; б) контролирана полимеризация на ZLLys–NCA, иницирана от макроинициатора PLA–E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>–PLA.

Следва сушене и двукратно преутаяване от етилацатат/петролев етер. Така полученият мономер се отличава с изключителна чистота.

Формирането на хибридна звездовидна архитектура се реализира чрез амониено-медирана контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на ZLLys–NCA, съгласно метода на Димитров и Шлад [1].

Като източник на протони в системата служи макроинициаторът PLA–E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>–PLA, съдържащ странична амин хидробромидна група в средата на веригата. Полимеризацията протича в инертна среда и ДМФ като разтворител (Фиг. 1б). Тъй като равновесието между първичните аминогрупи (същинските инициаторни групи) и солевите им форми е изтеглено силно към вторите, за протичането на полимеризацията е необходимо по-дълго време и повишена температура. След приключване на полимеризацията продуктите се екстрахират с ацетон за отстраняване на евентуални примеси от нереагирал макроинициатор и олигопептиди. Пречистените звездовидни полимери се охарактеризират с ИЧ-, ЯМР-спектроскопия и геловопроникваща хроматография. На Фиг. 2 са представени ИЧ-спектрите на ПЕГ-макроинициатора, на триблоковия макроинициатор PLA–E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>–PLA

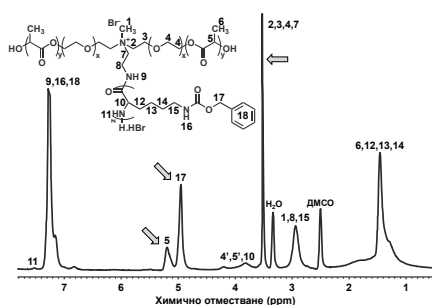


и на съответния звездовиден хибриден съполимер HY.

**Фиг. 2.** Инфрачервени спектри на: а) трифункционален ПЕГ-макроинициатор E<sub>22</sub>NE<sub>22</sub>; б) триблоков макроинициатор PLA–E<sub>22</sub>N<sup>+</sup>E<sub>22</sub>–PLA; в) хибриден звездовиден съполимер HY-2.

Както се вижда от спектъра на последния (Фиг. 2в), в него могат ясно да се разграничат ивици при 1 100 cm<sup>-1</sup>, характерни за етерните групи на ПЕГ-блоковете; при 1 180 и 1 750 cm<sup>-1</sup>, отнасящи се за естерните групи на полилактидните блокове; при 1 650 и 1 530 cm<sup>-1</sup>, характерни за амид I и амид II от полипептидната верига на хибридният съполимер HY.

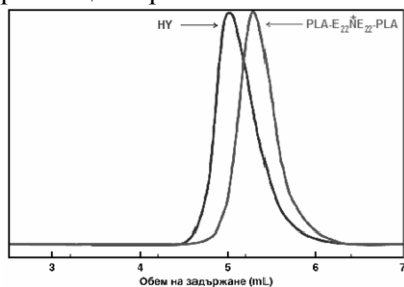
За определяне на средната степен на полимеризация на полипептидният блок ( $DP_z$ ) е използвана  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопия (ДМСО- $d_6$ , 600 MHz,) на НУ (Фиг. 3).



**Фиг. 3.**  $^1\text{H}$  ЯМР спектър в ДМСО- $d_6$  на звездовиден хибриден съполимер НУ-2

$DP_z$  се изчислява от отношението на интензитета на сигналите при 4.95 ppm (метилени протони от бензилестерната защитна група на Llys-повтарящи се звена) и при 3.52 ppm (оксиетиленови протони от ПЕГ веригата). Освен това, отношението между интензитета на сигналите при 3.52 ppm и при 5.21 ppm (метинови протони от лактидните звена) остава непроменено, което доказва, че полиестерната верига остава незасегната по време на формирането на полипептидният блок. Резултатите показват, че са получени звездовидни хибридни съполимери НУ с  $DP_z = 20-45$  (Таблица 1). Това са стойности, близки до зададените чрез отношението  $[\text{ZLLys-NCA}]/[\text{макроинициатор}]$ , което доказва контролирания характер на полимеризационния процес.

Молекулномасовото разпределение на звездовидните блокови съполимери НУ е определено с ГПХ в ДМФ (Фиг. 4). Показано е, че асиметричните блокови архитектури са с мономодално и тясно молекулномасово разпределение ( $M_w/M_n = 1.20-1.25$ ) и с отместване към по-малки обеми на задържане (по-големи молекулни маси) в сравнение със съответните макроинициатори.



**Фиг. 4.** Геловопроникваща хроматография в  $N,N$ -диметилформамид на триблоков макроинициатор  $\text{PLA-E}_{22}\text{N}^+\text{E}_{22}\text{-PLA}$  ( $M_w/M_n = 1.22$ ) и на съответния

хибриден звездовиден съполимер НУ-2 ( $M_w/M_n = 1.22$ ).

В Таблица 1 са представени молекулномасовите характеристики на съответните синтезирани хибридни звездовидни съполимери.

**Таблица 1.** Характеристики на хибридните звездовидни блокови съполимери НУ

проба	$DP_z^{\text{теор}}$	$DP_z^{\text{ЯМР}}$	$M_w/M_n^{\text{ГПХ}}$
НУ-1	20	23	1.20
НУ-2	40	43	1.22
НУ-3	20	22	1.25
НУ-4	40	45	1.24
НУ-5	20	21	1.23
НУ-6	40	42	1.24

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена е контролирана полимеризация с отваряне на пръстена на  $N$ -карбоксиянхидрид на  $N\epsilon$  (бензилоксикарбонил)- $L$ -лизин (ZLLys-NCA) за образуване на  $C$ -блока на звездовидните съполимери. Синтезирани са хибридни съполимери с нелинейна архитектура чрез използване на предварително получени нови макроинициатори за полимеризация на NCA на ZL-лизин, съдържащи биосъвместими и биоразградими блокове.

## ЛИТЕРАТУРА

- Dimitrov, I. and H. Schlaad. *Chem. Commun.* **23** (2003), p. 2944–2945.
- Dimitrov, I., I. Berlinova, P. Iliev and N. Vladimirov. *Macromolecules*, **41** (2008), p.1045–1049.
- Dimitrov, I., I. Berlinova and N. Vladimirov. *Macromolecules*, **39**, (2006), p. 2423–2426.
- Иванова Е., И. Димитров и С. Турманова. *Научни трудове на Русенския Университет*, 2014, том 53 (под печат).
- Poché D., M. Moore and J. Bowles. *Synthetic Commun.* **29**, (1999), p. 843–854.



## ПОЛУЧАВАНЕ НА ДОБАВКИ, ПОДОБРЯВАЩИ ЕКСПЛОАТАЦИОННИТЕ СВОЙСТВА НА БЕНЗИНИ

Йорданка Ташева, Антон Паличев, Петко Петков, Тодор Паличев

### OBTAINING ADDITIVES IMPROVING THE OPERATING PARAMETERS OF GASOLINE

Yordanka Tasheva, Anton Palichev, Petko Petkov, Todor Palichev  
E-mail: jtasheva\_2006@abv.bg

#### ABSTRACT

*Novel additives have been obtained by etherification of gasoline fractions from catalytic cracking. The conditions of etherification are investigated. The modification of raw materials was carried out with methanol. The obtained products were analyzed by infrared spectroscopy. We also investigated parameters such as octane number and iodine number of the new products. The obtained results show that the etherification process of gasoline fractions is a promising direction for obtaining additives that improve the operating parameters.*

**Key words:** additive, gasoline, etherification, synthesis

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Автомобилните бензини са най-масовият продукт на нефтепреработвателната промишленост. Около 25% от нефта, добиван в света, се превръща в бензин, явяващ се и основният вид гориво за автомобилния транспорт. Непрекъснати растеж на потребността от бензини и изменящите се изисквания, предявявани към техния състав и качество, се определят от научно-техническия прогрес. Основните негови направления – увеличаване на дела от деструктивни процеси за повишаване на добива от светлите и създаване на нови процеси за облагородяване на получените крайни продукти, преди всичко са свързани с растящите изисквания към екологичните свойства на моторните горива [1].

При съществуващите в средата на 90<sup>-те</sup> години норми за състава и показателите, регламентиращи експлоатационните свойства на автомобилните бензини, се явяват известни компромиси между изискванията, свързани с необходимостта от усъвършенстването на двигателя (повишаване на мощността и икономичността, намаляване на токсичността), за дадените условия за експлоатация на автомобила, транспортирането и съхраняването в системата за разпределяне на нефтопродуктите и технико-икономическите потенциали на нефтохимическите отрасли за обезпечаване на тези изисква-

ния. Този компромис между постоянно растящите изисквания към качествата на бензините и ограничените възможности на нефтепреработването може да бъде постигнат въз основа на баланса от интересите на машиностроенето, инфраструктурата, обезпечавачи експлоатацията на автомобилната техника и нефтепреработващата промишленост, даващи максимален технико-икономически ефект.

При получаване на бензини от нефтепреработващото предприятие не винаги се удава възможност да се обезпечи необходимото равнище на експлоатационните свойства. В редица случаи от основното увеличаване добива на бензин от преработващата суровина произтича значително влошаване на отделните качествени показатели. Например, в резултат на каталитичен и термичен крекинг на тежка суровина получените бензини значително отстъпват по химическа стабилност в сравнение с бензините от пряка дестилация и каталитичен реформинг. При повишаване на детонационната устойчивост с помощта на процеса каталитичен реформинг значително се увеличава съдържанието на ароматни въглеводороди, отрицателно влияещи на екологичните свойства и склонността на бензините към нагарообразуване в двигателя. За да отговорят на необходимите изисквания, към бензините се прибавят различни присадки, подобряващи техните свойства.

В съвременността ни, когато автомобилната промишленост е станала един от ключовите отрасли на икономиката, трябва да се вземат мерки за опазване на околната среда. Още в миналото хората са нанасяли изменения, но те са били сравнително малки и природата със силата на своята способност към самовъзстановяване е компенсирала нежеланите последици от тази дейност. Сега вече е невъзможно да се разчита на самовъзпроизвеждането и самоочистването на природата. Поради това се въвеждат норми за допустимо съдържание на вредни вещества в околната среда. Опазването на тези норми зависи от токсичните изхвърляния на автомобилите. Затова трябва да бъдат създадени добавки, чиито свойства водят до намаляване на замърсяването на околната среда [2].

Процесите на модифициране на крекинг-бензините с етанол притежават няколко предимства. Първо, увеличава се бензиновия обем чрез добавяне на етери, получени от етанол. Второ, етерифицираният бензин има по-високо октаново число с по-ниско налягане на наситените пари и процентно съдържание на олефини.

Разработването и внедряването на процеси на синтез на екологично чисти добавки към автомобилните горива се явява приоритетно направление за развитие на нефтохимичната промишленост. Най-широко използвани високооктанови добавки са етерите, такива като МТБЕ, ЕТБЕ и ТАМЕ. В основата на синтеза на етерите стои реакцията на взаимодействие между изоолефините, съдържащи се в техническите фракции с алифатни алкохоли, в присъствие на хетерогенни кисели катализатори [3].

Основни суровини за синтез на метилтретични-алкилови етери се явяват изоолефиновите въглеводороди  $C_4-C_7$ , които се получават в процеса на каталитичен крекинг.

Предложен е метод за ефективно хидроочистване на бензин от каталитичен крекинг, обезпечаващ селективното отделяне на серните съединения при минимални загуби на детонационна устойчивост за сметка на оптимизиране на дестилационните характеристики на суровината и използване на оригинален катализатор, понижаващ насищането на ареновите въглеводороди.

За първи път е разработен съвместен процес на селективно хидриране на диолефини и изомеризация на моноолефини  $C_5-C_7$ , като е показана възможността за допълнително полу-

чаване на етери върху паладий, съдържащ катализатор.

Разработен е оригинален процес на съвместна преетерификация на диметиллов етер в процеса на О-алкилиране на метанол с изобутилен чрез използване на изобутилов алкохол и е показана възможността за алтернативно използване на метилизобутилов етер в смес с МТБЕ като високооктанов компонент.

Разработен е съвременен процес за получаване на нисши алкени от пряко-дестилатни бензини. Процесът е алтернативен на процеса на термична пиролиза и се провежда се в присъствие на катализатор. Показано е, че зеолити ZSM-5 проявяват висока активност при превръщането на пряко-дестилатните бензини. Открити са модифициращи добавки и метод за предварителна обработка на зеолита, при които се работи при по-меки условия, отколкото при термичната пиролиза, а добивите на алкените се повишават.

Целта на настоящата работа е да се изследва възможността за получаване на високооктанови добавки чрез модифициране на крекинг-бензинови фракции.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

С цел получаване на добавки, подобряващи експлоатационните характеристики на бензиновите смеси, бяха използвани два типа суровини, производство на „Лукойл Нефтохим“ АД-Бургас. Физикохимичните характеристики на последните са представени в таблици 1 и 2.

Въз основа на предишни изследвания и литературни данни, с помощта на методите на газова хроматография бяха идентифицирани ацикличните алкени в леката бензинова фракция. Получените резултати са представени в таблица 3. За постигане на поставената цел беше използван метанол, чийто физични свойства са представени в таблица 4.

**Таблица 1.** Физикохимични характеристики на лека бензинова фракция

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	34
10 %, (v/v), °C	40
20 %, (v/v), °C	42
30 %, (v/v), °C	44
40 %, (v/v), °C	45
50 %, (v/v), °C	46,5
60 %, (v/v), °C	50
70 %, (v/v), °C	54

80 %, (v/v), °C	59
90 %, (v/v), °C	68
к.к., °C	84
Съдържание на бензен, %	0,6
Съдържание на сяра, ppm	8,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	17,6
-арени	35,2
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,644
Налягане на наситени пари, kPa	58,4
Октаново число, /RON/	89,3
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	5,8

**Таблица 2.** Физикохимични характеристики на тежка бензинова фракция

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	84
10 %, (v/v), °C	100
20 %, (v/v), °C	108
30 %, (v/v), °C	114
40 %, (v/v), °C	123
50 %, (v/v), °C	131
60 %, (v/v), °C	140
70 %, (v/v), °C	150
80 %, (v/v), °C	163
90 %, (v/v), °C	180
к.к., °C	201
Съдържание на бензен, %	0,9
Съдържание на сяра, ppm	14
Въглеродороден състав, %	
-олефини	5,1
-арени	15,5
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,7905
Налягане на наситени пари, kPa	56,8
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	7,1
Октаново число, /RON/	87,4

**Таблица 3.** Характеристика на ациклични C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> в лека бензинова фракция от каталитичен крекинг

№	Наименование	%
1.	3- метил – 1- бутен	0,1
2.	2 – метил – 1- бутен	0,1
3.	trans – 2 – пентен	1,2
4.	cis – 2 – пентен	0,6
5.	2 – метил – 2 - бутен	1,2
6.	4 - метил – 1 – пентен	0,2
7.	cis – 4 - метил– 2 – пентен	1,0
8.	trans –4 - метил– 2 – пентен	1,1
9.	1 – хексен	1,3
10.	cis – 3 – хексен + trans – 3 – хексен	0,2
11.	2 – метил - 2 – пентен	0,2

12.	cis – 2 – хексен + cis – 3 – метил– 2 – пентен	0,9
13.	4,4 – диметил – 1 – пентен	0,8
14.	trans –3 - метил– 2 – пентен	0,4
15.	2,3 – диметил – 2 – бутен	0,5
16.	2,4 - диметил – 2 – пентен	0,3
17.	3 – метил - 1 – хексен	0,6
18.	cis – 4 - метил– 2 - хексен	0,2
19.	trans –4 – метил – 2 - хексен	0,2
20.	cis – 3, 4 - диметил – 2 – пентен	0,5
21.	2 – метил - 1 – хексен	0,5
22.	trans –3, 4 - диметил – 2 – пентен	0,4
23.	1 – хептен	0,2
24.	trans –3 - хептен	0,2
25.	2 – метил- 2 – хексен	0,5
26.	cis – 3– метил- 2 – хексен	0,4
27.	trans –2,5 - диметил- 3 – хексен	0,3
28.	cis – 2 - хептен	0,2
29.	trans –2- хептен	0,3
30.	2, 3 - диметил – 2 – пентен	0,3
31.	3, 3 - диметил –1 – хексен	0,3
32.	cis – 2, 2диметил – 3 – хексен	0,2
33.	2, 3 - диметил–1 – хексен	0,1
34.	trans –2– метил– 3 - хептен	0,1
35.	2,5 - диметил - 2 – хексен	0,1
36.	2,3,4 – триметил - 2 – пентен	0,1
37.	1- октен	0,1
38.	trans – 4 - октен	0,1
39.	2, 3 - диметил- 2 – хексен	0,1
40.	Всичко	17,6

**Таблица 4.** Физични свойства на използвания метанол

№	Показател	Стойност
1.	Молекулна маса, g.mol <sup>-1</sup>	32.04
2.	Критична температура, °C	239
3.	Относителна плътност при 20 °C	0.7915
4.	Температура на кипене, °C	64.6
5.	Температура на замръзване, °C	-97.6
6.	Налягане на наситени пари по Рейд, kPa	32
7.	Пламна температура със затв. тигел, °C	12

Модифицирането на бензиновите фракции от каталитичен крекинг с метанол в присъствие на катализатор „Amberlite IR-120” бе осъществено при следните условия: температура на реакцията: 36-50 °C; 50-62 °C; отношение суровина:катализатор = 10:1; 10:2 и отноше-

ние суровина:метанол = 1:1; 1:2. Необходимо е да се отбележи, че използваният катализатор е в кисела форма, дребнозърнест и с обменен капацитет 4-6 mg/g смола. На модифициране бяха подложени леката бензинова фракция от каталитичен крекинг и тежката бензинова фракция от инсталация каталитичен крекинг.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените продукти от процеса на модификация и проби от изходните суровини бяха изследвани чрез методите на инфрачервената спектроскопия. Фрагменти от получените спектрограми са представени на фиг. 1. Визуалното съпоставяне на представените спектрограми показва значимо различие в площите на пиковите на нискокипящите ненаситени въглеводороди. Това сравнение на изследваните образци не ни дава сигурна и обективна оценка за промените, които са настъпили след обработването на изходните суровини – лека и тежка бензинови фракции с метанол. Затова използвахме един от математическите методи за получаване на тази оценка – чрез изчисляване на светлинната адсорбция на ненаситените въглеводороди, съдържащи се в модифицирания продукт. Полученият резултат е число, което отразява степента на сходство или различие. Данните са представени в таблица 5. Разглеждаме пика с дължина на вълната  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Получените при модифицирането продукти са означени, както следва: А – продукт, получен при взаимодействие на лека бензинова фракция с метанол в присъствие на катализатор в отношение суровина: катализатор = 10:1; В - продукт, получен при взаимодействие на лека бензинова фракция с метанол в присъствие на катализатор в отношение суровина: катали-затор = 10:2; С - продукт, получен при взаимодействие на тежка бензинова фракция с метанол в присъствие на катализатор в отно-шение суровина: катализатор = 10:1.

Табл. 5. Характеристика на продукти А, В, С

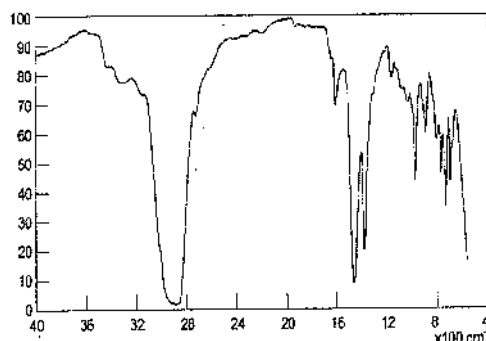
№	Показател	Изход-ни с-ни	А	В	С
1.	Октаново число /RON/	89.3	102	109	113
	Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100 g	5.8	0.47	0.58	0.63

7.1    0.52    0.68    0.79

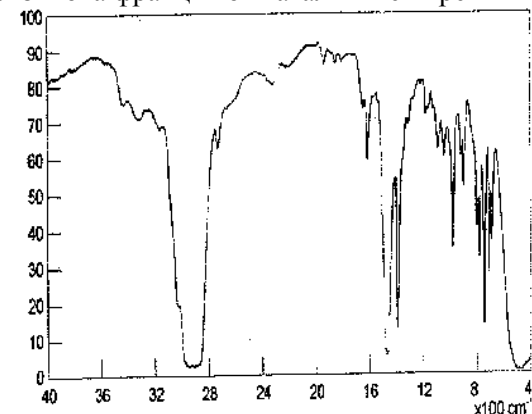
Данните от табл. 5 показват, че така модифицираните продукти имат съответно висока детонационна устойчивост и по-ниско йодно число в сравнение с изходните суровини. На базата на проведените анализи и съпоставяне на представените спектри (фиг.1 до 4) отчетохме различие в площите на пиковите на нискокипящите ненаситени компоненти (табл. 6).

Таблица 6. Характеристика на избрания пик от инфрачервените спектрограми на модифицираните продукти при  $\lambda = 1640\text{ cm}^{-1}$

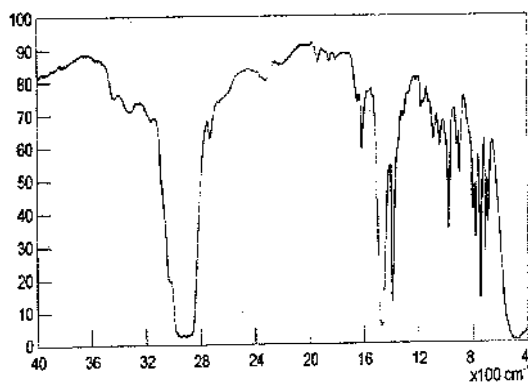
Продукт	L <sub>0</sub>	l	A = logI <sub>0</sub> /I	Реаги-рвали алкени, %
Лека бензинова фракция				0
Тежка бензинова фракция				0
Продукт А	86	69	0,096	20.0
Продукт В	93	74	0,099	17.5
Продукт С	94	73	0,110	8.4



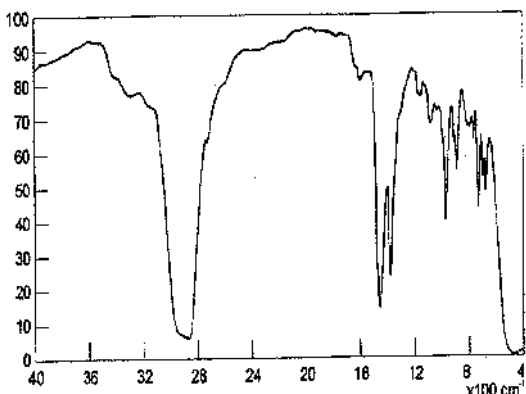
Фиг. 1 Инфрачервен спектър на лека бензинова фракция от каталитичен крекинг



Фиг. 2 Инфрачервен спектър на продукт А



Фиг. 3 Инфрачервен спектър на продукт В



Фиг. 4 Инфрачервен спектър на продукт С

Чрез модификация на лека и тежка бензинови фракции от каталитичен крекинг с алкохоли с оглед присъединяването им към двойните връзки, в присъствие на подходящ катализатор са получени три продукта, чието охарактеризиране чрез методите на инфрачервена спектроскопия показва значително намаление на площите на пиковете на нискокипящите ненаситени въглеводороди.

Установи се, че модифицираните продукти притежават по-високо октаново число и по-

ниска ненаситеност в сравнение с изходните суровини.

Въз основа на проведените изследвания и получените резултати следва, че е перспективно направлението на модификация на бензинови фракции от каталитичен крекинг с алкохоли, във връзка с присъединяването им към двойните връзки в присъствие на подходящ катализатор, които могат да бъдат използвани като високооктанови добавки за карборатурните горива.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Plotkin, J.S., *Petroleum Technology Quarterly*, **Q1**, (2007), p .65.
2. Pospisil, M., Sebor G., Blazek, J., Macha, D., *Ecological aspects of use of alternative fuels in transport*, Proceedings 41 International Petroleum Conference Bratislava, October 6 – 8, 2003.
3. Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Ivanov, S., Ivanov, A. *Oxidation Com.*, **35**, (2007), p. 654.
4. Dobrev, D. *PhD thesis*. (2011), University “Prof. Dr A.Zlatarov”.
5. БДС EN 228:2013.
6. БДС EN ISO 3405:2011.
7. Методика за определяне на йодно число по метода на Маргошес, Ст. на СИВ 2380: 1984.
8. Семеньчук, А. *Нефтепереработка и нефтехимия*. 1, (2006), с. 45.
9. Данилов, А. М. *Химия технологии топлив и масел*. 6, (2001), с. 43.

## ПРИЛАГАНЕ НА ДОБАВКИ, ПОДОБРЯВАЩИ ЕКСПЛОАТАЦИОННИТЕ СВОЙСТВА

Йорданка Ташева, Антон Паличев, Тодор Паличев

### APPLICATION OF ADDITIVES IMPROVING OPERATING PROPERTIES

YordankaTasheva, Anton Palichev, Todor Palichev  
E-mail: jtasheva\_2006@abv.bg

#### ABSTRACT

*In the present article the behavior of additives improving the operating properties of gasoline blends is discussed. Different additives were applied to gasoline blends and analyzed according to BSS EN 228:2013. The research octane number of the blends was measured. A change of research octane number was detected. It was established that the application of novel additives to gasoline blends led to an increase of the research octane number and decrease of olefin content.*

**Key words:** additive, gasoline blends, operating properties, engines

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Автомобилният бензин е най-масовият продукт в съвременното нефтопреработване. Сега годишният обем на произвежданите бензини съставлява 760 млн. тона, в т. ч. в Русия над 50 млн. тона. От всички масови светли нефтопродукти автомобилният бензин е най-скъпо струващият за нефтопреработващата промишленост. Получаването на автомобилни бензини се осъществява с помощта на сложен комплекс от различни технологични процеси.

За обезпечаване на максимален добив от преработваната нефтена суровина е необходимо въглеродородният състав на бензина и неговите граници на кипене да съответстват възможно най-близко на въглеродородната смес, намираща се в нискокипящите части на суровия нефт.

Бензините представляват сложна смес от леки алканови, алкенови, цикланови и аренови въглеродороди, и техни производни с брой на въглеродните атоми от 4 до 10, средно молекулно тегло 100, кипяща в температурния интервал от 35÷205° С [1].

Основните количества бензини се произвеждат при преработването на нефта или нефтените газове. Незначителни количества бензини се получават при преработването на твърдите горива.

Бензините трябва да отговарят на редица изисквания, по-важните от които, според зна-

чението им за експлоатацията на двигателите, могат да се класифицират като показатели, подобряващи детонационната стабилност, подобряващи добрата изпаряемост и химическа стабилност на последните.

В РБългария качеството на автомобилните бензини се регламентира от българския стандарт БДС EN 228: 2013, както и от Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, приета с постановление на МС №156/2003, изм. ДВ бр.36/10.05.2011 г.

От няколко години в света се провеждат научни изследвания за установяване на влиянието на моторните добавки на основа алкохоли както в експлоатационен, така и в екологичен аспект. Представени са научни резултати на комплексно изследване на бензинови композиции, кислородсъдържащи добавки от различен тип и са получени закономерности, на чиято основа са разработени високооктанови добавки за бензини с високи екологични характеристики.

Разработена е антидетонационна композиция на основа на етанол и неол АФ-9-6, която е показала най-добри резултати по отношение на фазовата стабилност на бензинова фракция-СБК при понижаване на температурите. С разработената антидетонационна добавка е приготвен опитен образец на автомобилен бензин. Горивото е използвано като заместител на бензин АИ-92 [2].

Показано е, че при смесване на антидетонаторни смеси с алифатни алкохоли, прости и сложни етери и уротропин, се наблюдава синергичен ефект на нарастване на октано-вото число.

Установено е, че най-висок прираст на октаново число по моторния метод /+2,4 единици/ се получава при използване на следната антидетонационна смес: метанол–50.0 % (v/v); етанол–5.0 % (v/v); изобутанол–20.0 % (v/v); метил-третичен-бутилов етер /МТБЕ/-19.0 % (v/v) и уротропин–1.0 % (v/v). С разработената антидетонационна добавка е съставен опитен продукт – автомобилен бензин, което е използвано от автомобилния парк на 16 предприятия. От получените експериментални резултати е направен извод за възможността за производство на бензин [3].

Автори от Узбекистан са установили удовлетворителна съвместимост между бензини и антидетонационни компоненти, а именно: етанол, тежка етеро-алдехидна фракция, етилацетат и фурфурилов алкохол. Създадената антидетонационна добавка може да се използва при приготвянето на стоков автомобилен бензин, като наред с разширяване на бензиновия фонд може да обезпечи подобряването на екологичните характеристики на бензина и да намали замърсяването на околната среда. Най-голяма антидетонационна ефективност е показала сместа, състояща се от: етанол–77.8 % (v/v); етеро-алдехидна фракция–17.5 % (v/v); етилацетат–3.2 % (v/v) и фулфурилов алкохол – 1.5 % (v/v). Въз основа на разработената антидетонационна добавка и базова бензинова фракция са създадени опитни партии автомобилни бензини. Получените бензини съответстват напълно на изискванията на стоковите бензини марки АИ-80 и АИ-92 и са използвани в автомобилния парк на НПЗ – гр. Бухарск [6].

Разработени са и са създадени образци-автомобилни бензини с добавки в качеството на антидетонатори – етанол, МТБЕ и ММА. Получените образци автомобилни бензини марки Регуляр-92 и Премиум Евро-95 съответстват на Евро-3 и са показали висока ефективност [7].

Патентована е антидетонационна композиция на основа на кислородсъдържащи съединения и е доказано, че при използването ѝ намалява шума на двигателя, понижава разхода на гориво, подобрява динамичната рабо-

та на двигателя, понижава концентрацията на неизгорелите въглеводороди.

Установено е, че използването на антидетонационни добавки на монометиланилин и изопропилов алкохол в алкохолно-бензинови смеси повишават фазовата стабилност на горивото [8].

Целта на настоящата работа е да се изследва приложението на добавки, подобряващи експлоатационните свойства на бензинови смеси.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

С цел установяване на приложимостта на изследваните от нас добавки към различни бензинови фракции, бяха съставени две бензин – алкохолни смеси. В следващите таблици са представени физикохимичните показатели на използваните компоненти.

**Таблица 1.** Физикохимични показатели на бензинова фракция БАС

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °С	50
10 %, (v/v), °С	70
20 %, (v/v), °С	78
30 %, (v/v), °С	83
40 %, (v/v), °С	88
50 %, (v/v), °С	92
60 %, (v/v), °С	97
70 %, (v/v), °С	102
80 %, (v/v), °С	108
90 %, (v/v), °С	117
к.к., °С	129
Съдържание на бензен, %	0,7
Съдържание на сяра, ppm	23
Въглеводороден състав, %	
-олефини	14,1
-арени	22,0
Плътност при 15 °С, g/cm <sup>3</sup>	0,745
Налягане на наситени пари, kPa	51,6
Октаново число, /RON/	74,0
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	4,2

Трябва да се отбележи, че преди да се използва като компонент за смесване, бензиновата фракция - БАС, както и тежката бензинова фракция, бяха подложени на екстракционно почистване от серни съединения, тъй като по показател съдържание на сяра не от-

говаряха на стандарта за технически изисквания.

**Таблица 2.** Физикохимични характеристики на лека бензинова фракция

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	34
10 %, (v/v), °C	40
20 %, (v/v), °C	42
30 %, (v/v), °C	44
40 %, (v/v), °C	45
50 %, (v/v), °C	46,5
60 %, (v/v), °C	50
70 %, (v/v), °C	54
80 %, (v/v), °C	59
90 %, (v/v), °C	68
к.к., °C	84
Съдържание на бензен, %	0,6
Съдържание на сяра, mg/kg	8
Въглеродороден състав, %	
-олефини	17,6
-арени	35,2
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,644
Налягане на наситени пари, kPa	58,4
Октаново число, /RON/	89,3
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	5,8

**Таблица 3.** Физикохимични характеристики на тежка бензинова фракция

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	84
10 %, (v/v), °C	100
20 %, (v/v), °C	108
30 %, (v/v), °C	114
40 %, (v/v), °C	123
50 %, (v/v), °C	131
60 %, (v/v), °C	140
70 %, (v/v), °C	150
80 %, (v/v), °C	163
90 %, (v/v), °C	180
к.к., °C	201
Съдържание на бензен, %	0,9
Съдържание на сяра, mg/kg	14
Въглеродороден състав, %	
олефини	5,1
арени	15,5
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,791
Налягане на наситени пари, kPa	56,8
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	2,1
Октаново число, /RON/	87,4

С цел спазване изискванията на стандарта за технически изисквания на стоковите бензини по отношение на съдържание на кислород и кислородсъдържащи съединения към бензиновите компоненти беше добавен и биоетанол. Физикохимичните му показатели са представени в таблица 4.

**Таблица 4.** Физикохимични характеристики на използвания промишлен биоетанол

Показател	Резултати
Октаново число /RON/	107,5
Октаново число /MON/	91
Налягане на наситените пари, kPa	17
Температура на кипене на:	
10 % (v/v), °C	77,3
50 % (v/v), °C	78,3
90 % (v/v), °C	78,3
Групов въглеродороден състав, % (v/v):	
арени	0,31
алкени	0,11
Относителна плътност	0,798
Етанол, % (v/v)	98,61
Вода, %	0,96
Сяра, mg/kg	3,0
Бензен, % (v/v)	0,02
Кислород, %	33,7

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Във връзка с изследване приложимостта на добавки, подобряващи експлоатационните свойства на бензините, бяха изследвани две бензин-алкохолни смеси. Бензин-алкохолните смеси бяха приготвени съобразно изискванията на стандартите, отнасящи се за ръчно манипулиране и вземане на проби. Най-общо съставът на смес 1 представлява съотношение между лека бензинова фракция и бензинова фракция БАС = 1:1; смес 2 – съотношение на тежка бензинова фракция и бензинова фракция БАС = 1:1. Пригответените смеси бяха изследвани и анализирани съгласно изискванията на БДС EN 228:2013; от една страна, с цел установяване на техните физикохимични свойства, а от друга - с цел изследване изменението на показателите при смесване на отделните бензинови компоненти и използвания промишлен биоетанол. В табл. 5 и 6 са представени физикохимичните свойства на бензинова смес 1 и бензинова смес 2. От получените данни и резултати се вижда, че бензинови смеси 1 и 2 имат адитивни свойства съобразно изходните компоненти.



**Таблица 5.** Физикохимични показатели на бензинова смес 1

Показатели	Стойности
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	42
10 %, (v/v), °C	46
20 %, (v/v), °C	48
30 %, (v/v), °C	52
40 %, (v/v), °C	56
50 %, (v/v), °C	62
60 %, (v/v), °C	68
70 %, (v/v), °C	72
80 %, (v/v), °C	76
90 %, (v/v), °C	79
к.к., °C	89
Съдържание на бензен, %	0,5
Съдържание на сяра, mg/kg	8,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	15,8
-арени	26,0
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,744
Налягане на наситени пари, kPa	53,2
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	3,2
Октаново число /RON/	84,0

**Таблица 6.** Физикохимични показатели на бензинова смес 2

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	62
10 %, (v/v), °C	68
20 %, (v/v), °C	70
30 %, (v/v), °C	72
40 %, (v/v), °C	74
50 %, (v/v), °C	75
60 %, (v/v), °C	108
70 %, (v/v), °C	124
80 %, (v/v), °C	138
90 %, (v/v), °C	163
к.к., °C	189
Съдържание на бензен, %	0,8
Съдържание на сяра, mg/kg	10,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	5,9
-арени	17,8
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,755
Налягане на наситени пари, kPa	54,6
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	0,9
Октаново число /RON/	83,6

Към така приготвените бензин-алкохолни смеси бяха добавени до 10 % от модифицирани от нас продукти А, В, С.

Новите бензин-алкохолни смеси бяха анализирани съгласно БДС EN 228:2013. Получените данни и резултати са представени в таблици от 7- 12.

**Таблица 7.** Физикохимични показатели на блендирана бензинова смес 1 с продукт А

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	42
10 %, (v/v), °C	46
20 %, (v/v), °C	52
30 %, (v/v), °C	58
40 %, (v/v), °C	64
50 %, (v/v), °C	70
60 %, (v/v), °C	74
70 %, (v/v), °C	79
80 %, (v/v), °C	84
90 %, (v/v), °C	86
к.к., °C	88
Съдържание на бензен, %	0,6
Съдържание на сяра, mg/kg	9,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	2,6
-арени	23,8
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,746
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	0,7
Октаново число /RON/	>100,0

**Таблица 8.** Физикохимични показатели на блендирана смес 1 с продукт В

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	42
10 %, (v/v), °C	48
20 %, (v/v), °C	50
30 %, (v/v), °C	54
40 %, (v/v), °C	58
50 %, (v/v), °C	60
60 %, (v/v), °C	62
70 %, (v/v), °C	66
80 %, (v/v), °C	70
90 %, (v/v), °C	74
к.к., °C	79

Съдържание на бензен, %	0,5	Съдържание на бензен, %	0,8
Съдържание на сяра, mg/kg	8,0	Съдържание на сяра, mg/kg	10,0
Въглеродороден състав, %		Въглеродороден състав, %	
-олефини	2,7	-олефини	3,2
-арени	19,8	-арени	23,4
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,751	Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,774
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	0,8	Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	1,4
Октаново число /RON/	>100,0	Октаново число /RON/	>100,0

**Таблица 9.** Физикохимични показатели на блендирана бензинова смес 1 с продукт С

**Таблица 11.** Физикохимични показатели на блендирана бензинова смес 2 с продукт В

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	43
10 %, (v/v), °C	46
20 %, (v/v), °C	50
30 %, (v/v), °C	54
40 %, (v/v), °C	58
50 %, (v/v), °C	64
60 %, (v/v), °C	71
70 %, (v/v), °C	80
80 %, (v/v), °C	86
90 %, (v/v), °C	89
к.к., °C	92
Съдържание на бензен, %	0,6
Съдържание на сяра, mg/kg	7,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	2,6
-арени	20,1
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,748
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	0,7
Октаново число /RON/	>100,0

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	45
10 %, (v/v), °C	54
20 %, (v/v), °C	66
30 %, (v/v), °C	76
40 %, (v/v), °C	84
50 %, (v/v), °C	98
60 %, (v/v), °C	112
70 %, (v/v), °C	122
80 %, (v/v), °C	134
90 %, (v/v), °C	152
к.к., °C	180
Съдържание на бензен, %	0,9
Съдържание на сяра, ppm	10,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	2,7
-арени	19,8
Плътност при 15 °C, g/cm <sup>3</sup>	0,776
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	1,6
Октаново число /RON/	>100,0

**Таблица 10.** Физикохимични показатели на блендирана бензинова смес 2 с продукт А

**Таблица 12.** Физикохимични показатели на блендирана бензинова смес 2 с продукт С

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	45
10 %, (v/v), °C	60
20 %, (v/v), °C	68
30 %, (v/v), °C	74
40 %, (v/v), °C	76
50 %, (v/v), °C	85
60 %, (v/v), °C	102
70 %, (v/v), °C	110
80 %, (v/v), °C	126
90 %, (v/v), °C	152
к.к., °C	178

Показатели	Резултати
Дестилационни характеристики	
н.к., °C	48
10 %, (v/v)	58
20 %, (v/v)	70
30 %, (v/v)	78
40 %, (v/v)	86
50 %, (v/v)	100
60 %, (v/v)	114
70 %, (v/v)	124
80 %, (v/v)	138
90 %, (v/v)	166
к.к., °C	182

Съдържание на бензен, %	0,8
Съдържание на сяра, mg/kg	10,0
Въглеродороден състав, %	
-олефини	3,3
-арени	18,4
Плътност при 15 °С, g/cm <sup>3</sup>	0,772
Налягане на наситени пари, kPa	54,6
Йодно число, gJ <sub>2</sub> /100g	1,8
Октаново число /RON/	>100,0

на октановото число на последните спрямо октановото число на изходната смес. Това ни дава основание да заключим, че използваните добавки подобряват експлоатационните свойства на бензиновите смеси и работата по тяхното прилагане, а вероятно и внедряване трябва да продължи.

#### ЛИТЕРАТУРА

Проведените анализи и получените резултати, отразени в таблици от 7-12, показват, че при използване на модифицираните продукти А, В и С като добавки към бензиновите смеси се наблюдава намаляване на ненаситеността спрямо изходните бензинови смеси 1 и 2 от една страна, а от друга - запазване на всички останали физикохимични характеристики, които напълно удовлетворяват стандарта за технически изисквания на стокови бензини.

Трябва да се отбележи, че нарастването на октановото число след добавянето на използваните от нас добавки е с повече от 10 пункта, т.е всички изследвани от нас бензинови смеси с добавки показва стойност на октановото число над 100 пункта.

При прилагане на получените продукти към бензинови смеси се установи повишаване

1. БДС EN 228:2013.
2. БДС EN ISO 3405:2011.
3. Методика за определяне на йодно число по метода на Маргошес. Ст. на СИБ 2380: 1984.
4. Аргиров, Г. Дисертация, ХТМУ, 2011.
5. Dobrev, D., Stratiev, D., Kirilov, K., Ivanov, S., Ivanov, A. Oxidation Com., **35**, (2007), p. 654.
6. Dobrev, D. PhD thesis. (2011), University "Prof. Dr A.Zlatarov".
7. Семеньчук, А. *Нефтепереработка и нефтехимия*, **1**, (2006), с. 45.
8. Данилов, А. М. *Химия технологии топлив и масел*, **6**, (2001), с. 43.

## ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СТАБИЛНОСТТА НА БИОДИЗЕЛ И НЕГОВИТЕ СМЕСИ ЧРЕЗ МЕТОДИТЕ НА ИНФРАЧЕРВЕНАТА СПЕКТРОСКОПИЯ

Красимира Георгиева, Петко Петков, Йордан Денев

### STABILITY CHARACTERIZATION OF BIODIESEL AND ITS BLENDS USING FT-IR SPECTROSCOPY METHODS

Krasimira Georgieva, Petko Petkov, Yordan Denev  
E-mail: ydenev@abv.bg

#### ABSTRACT

*The long term storage stability under real conditions of diesel-biodiesel blends in different ratios was studied. A successful usage of spectral data of IR spectroscopy to predict the oxidative stability of biodiesel and its blends was proved. The obtained spectroscopic data were studied to determine the characteristic bands (wave numbers) that can be considered as a "fingerprint" of oxidation processes (2924, 2852, 1746-1743, 1163 and 967-976  $\text{cm}^{-1}$ ). The results show a higher stability of the mixtures containing biodiesel up to 10 vol. % compared to the pure components stability.*

**Key words:** biodiesel, stability, FT-IR spectroscopy, diesel blends

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Биодизелът е алтернатива на изкопаемите горива за дизелови двигатели, като важноста му се засилва поради екологичните последици от използването на петрол при тези двигатели и от изчерпването на петролните ресурси. Биодизелът може да бъде произведен чрез химична реакция между кое да е природно масло или мазнина с алкохол като етанол или метанол. Метанолът е най-често използван в комерсиалното производство на биодизел [1, 2]. Биодизелът може да се смесва с петролен дизел във всякакви съотношения. Четири специфични смеси представляват значителен интерес за практиката. Сместа B2 съдържа 2 % биодизел и 98 % петролен дизел. Аналогично B5 съдържа 5 % биодизел, B20 съдържа 20 % биодизел и B100 съдържа 100 % биодизел [3]. Важен процес в стандартизацията на биогоривата е свързан с определяне на тяхната стабилност.

Целта на настоящата работа е да се изследва възможността за оценка и прогнозиране на окислителната стабилност на биодизел, получен от зехтин и неговите смеси с петролен дизел, в съотношения, имащи практически приложение като горива за дизелови двигатели.

От спектралните методи за анализ на горивата най-широко приложение са намерили методите на инфрачервената (ИЧ) спектроскопия. В повечето от случаите при изследване на дизеловите горива се използва спектралният диапазон от 4000 до 400  $\text{cm}^{-1}$  [4, 5]. Към настоящия момент литературните източници за използването на FT-IR за изучаване на процесите на окисление са ограничени [6-10].

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

Изследваните образци от биодизел са получени чрез алкална хидролиза на зехтин с метанол, в присъствие на катализатор КОН. Чрез смесване в необходимите съотношения са получени смесите B2, B5, B10 и B20.

Спектрите на свежите и съхраняваните в продължение на една година при реални условия смеси са регистрирани в областта 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  на инфрачервен спектрофото-метър „Bruker Tensor 27” със софтуер OPUS 6.5, като е използван капиларен слой върху таблетка от KBr. За да се илюстрира разликата в интензитетите и позициите на пиковете в спектрите, те предварително са подложени на математична обработка, като са пресметнати относителни стойности на интензитета при абсорбция, използвайки интензитета на ивицата при 1463  $\text{cm}^{-1}$  като вътрешен стандарт.

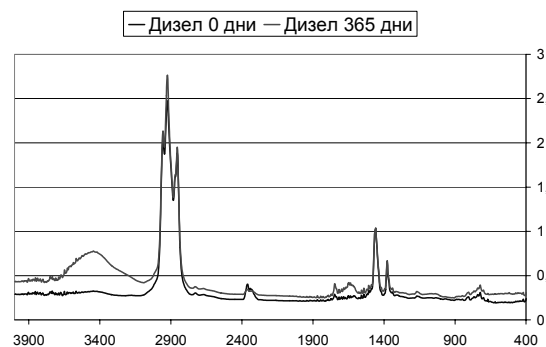
## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

С цел изучаване на процесите, настъпващи в изследваните обекти в хода на съхранението, са изследвани спектрите на дизелови и биодизелови горива и техните смеси. За корекция на разликите в интензитета, поради влиянието на дебелината на слоя, резултатите са обработени, като е използван интензитетът на ивицата при  $1463\text{ cm}^{-1}$  като вътрешен стандарт. Графично резултатите са представени като относителни интензитети спрямо тази ивица. На фиг. 1 – 5 са показани инфрачервените спектри, регистрирани в режим на поглъщане за свежите метилови естери, както и на подложените на стареене образци при реални условия за срок от една година, както и петролен дизел при същите условия. Графично резултатите са представени по начин, подходящ за илюстриране на разликите в спектрите.

При сравнителния анализ на получените спектрални характеристики е установено, че биодизелът се характеризира със следните основни ивици на поглъщане:  $1740\text{ cm}^{-1}$ ;  $1652\text{ cm}^{-1}$ ;  $1464$ ,  $1436\text{ cm}^{-1}$  (дублет);  $1360\text{ cm}^{-1}$ ;  $1244\text{ cm}^{-1}$ ;  $1196$ ,  $1168\text{ cm}^{-1}$  (дублет);  $1016\text{ cm}^{-1}$ ;  $912\text{ cm}^{-1}$ ;  $880$ ,  $844\text{ cm}^{-1}$  (дублет);  $788\text{ cm}^{-1}$ ;  $724\text{ cm}^{-1}$ ;  $584\text{ cm}^{-1}$ . От посочените ивици на поглъщане за идентификация на биодизела следва да се отделят следните основни ивици на поглъщане, характерни за метиловите естери на висшите мастни киселини, които отсъстват при петролните дизелови горива:  $1740\text{ cm}^{-1}$ ;  $1652\text{ cm}^{-1}$ ;  $1244\text{ cm}^{-1}$ ;  $1196$ ,  $1168\text{ cm}^{-1}$  (дублет);  $1016\text{ cm}^{-1}$ ;  $584\text{ cm}^{-1}$  [8].

От своя страна, за нефтените дизелови горива е характерна ивица на поглъщане при  $1608\text{ cm}^{-1}$ , обусловена от поглъщането от ароматните съединения, която отсъства в биодизеловите горива.

Направен е опит за използването на спектрални данни от ИЧ спектроскопия за прогнозиране на окислителната стабилност на биодизел и неговите смеси. Получените спектроскопски данни са изучени с цел определяне на характерните ивици (вълновите числа), които могат да разглеждат като „пръстов отпечатък“ за процесите на окисление ( $2924$ ,  $2852$ ,  $1746 - 1743$ ,  $1163$  и  $967 - 976\text{ cm}^{-1}$ ).



**Фиг. 1.** ИЧ спектър на петролен дизел преди и след съхранение за 1 година в реални условия.

Промените в ИЧ спектрите на изследваните смеси дизел/биодизел по време на съхранението в реални условия, някои от най-важните вълнови числа ( $\text{cm}^{-1}$ ), които могат да бъдат полезни индикатори за окислителния статус, са разгледани детайлно в тази част. Във всички спектри на абсцисата са нанесени вълновите числа ( $\text{cm}^{-1}$ ), а на ординатата – относителните стойности на абсорбцията ( $A$ ). За да се илюстрират разликите в спектралните данни, промените във вълновите числа в началото на изследването и след 12 месеца стареене при реални условия са описани в табл. 1 и 2.

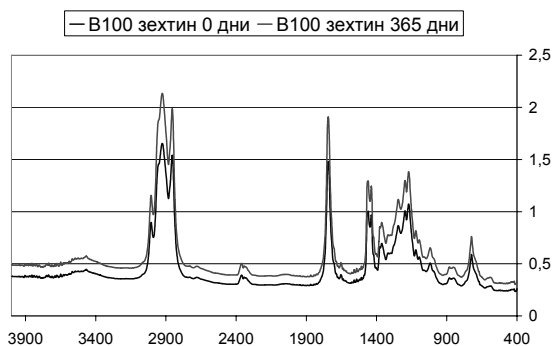
На фиг. 1 са представени спектралните характеристики преди и след стареенето на образци от чист петролен дизел. Очевидно е нарастването на интензитета на ивицата при  $1743\text{ cm}^{-1}$ , която е породена от трептенията на карбонилната група, която фигурира в състава на продуктите на окисление на дизеловите горива. Много силно е разширяването на интервала на поглъщане около  $3500\text{ cm}^{-1}$  поради формирането на голямо количество съединения, съдържащи ОН-групи (хидропероксиди и алкохоли). Наблюдава се също така и рязко понижаване на интензитета на ивиците на поглъщане, породени от процеси на декарбоксилизация, в интервала  $2356 - 2329\text{ cm}^{-1}$ , което е равносилно почти на изчезване, както е видно от фигурата. Интензитетът на ивицата при  $723\text{ cm}^{-1}$ , породена от трептенията на  $(\text{CH}_2)_n$  групи, запазва своите стойности след преминаване на периода на стареене, което е доказателство, че в чистия петролен дизел не настъпват видими процеси на полимеризация през периода на наблюдение. Силно нарастват и стойностите на интензитета на ивицата на поглъщане при  $1640\text{ cm}^{-1}$ , която се асоциира с трептенията на моноза-

местените алкени, които вероятно са продукт на реакциите, протичащи в чистия петролен дизел в хода на окислителното стареене.

Силно повишаване на относителните интензитети се наблюдава и при ивиците 2923 и 2954  $\text{cm}^{-1}$ , които са породени от асиметричните и симетричните  $\text{CH}_2$  трептения.

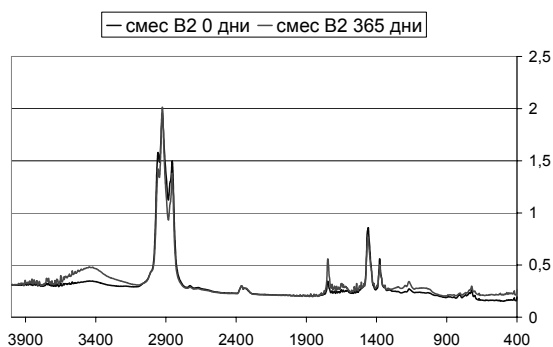
На фиг. 2 са показани спектралните характеристики на метилови естери, получени от зехтин, съхранявани при реални условия за срок от една година.

От резултатите е видно, че ивицата при 3500  $\text{cm}^{-1}$ , породена от трептенията на хидроксилните групи на формираните в хода стареенето хидроперокси и алкохоли, не променя интензитета и формата.



**Фиг. 2.** ИЧ спектър на В100 биодизел преди и след съхранение за 1 година в реални условия.

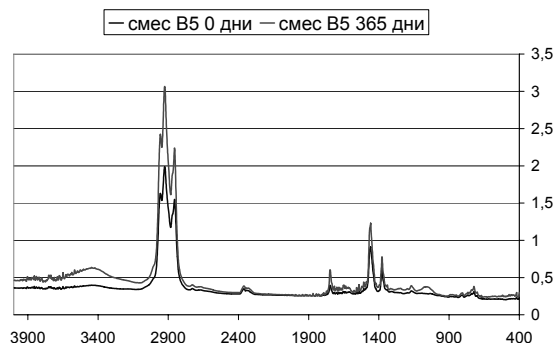
Очевидно е, че разликите в ивиците между 3530 и 3420  $\text{cm}^{-1}$  са незначителни, което потвърждава относително високата стабилност на биодизела, получен от зехтин (фиг. 2).



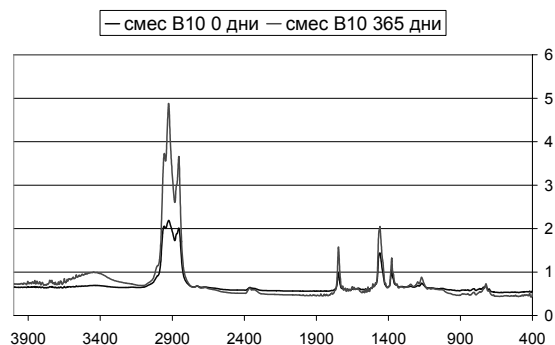
**Фиг. 3.** ИЧ спектър на смес В2 преди и след съхранение за 1 година в реални условия.

В характеристичните ивици между 3445 и 3468  $\text{cm}^{-1}$  ширината показва наличието на хидроперокси и значително количество алкохоли. Този интервал от ИЧ спектъра може да бъде категорично отнесен към окисле-

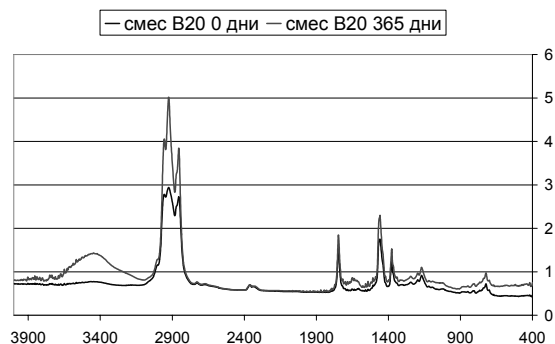
ните форми на смесите дизел/ биодизел, както и на чистите компоненти на смесите. На фиг. 3 – 6 са показани промените в ивиците между 3530-3420  $\text{cm}^{-1}$ . В този спектър разширяване се наблюдава в интервала 3500 и 3460  $\text{cm}^{-1}$ .



**Фиг. 4.** ИЧ спектър на смес В5 преди и след съхранение за 1 година в реални условия.



**Фиг. 5.** ИЧ спектър на смес В10 преди и след съхранение за 1 година в реални условия.



**Фиг. 6.** ИЧ спектър на смес В20 преди и след съхранение за 1 година в реални условия.

При всички образци от биодизел интензитетът на ивицата при 723  $\text{cm}^{-1}$ , породена от трептенията на  $(\text{CH}_2)_n$  групи, силно нараства, което потвърждава категорично протичането на процеси на полимеризация в хода на съхранение и наличие на високомолекулни компоненти в окислените биодизелови горива.

Близко до ивиците 2925-2852  $\text{cm}^{-1}$  се наблюдава понижаване на стойностите на абсор-

бция, която е в резултат на симетрични валентни трептения на алифатните  $\text{CH}_2$  групи (фиг. 3 – 6).

Интервалът между вълнови числа 1746 и  $1743\text{ cm}^{-1}$  е индикатор за производство на наситени алдехидни функционални групи или други вторични продукти на окисление. Най-важният пик при  $1743\text{ cm}^{-1}$  нараства поради  $\text{C}=\text{O}$  валентни трептения. Абсорбцията при приблизително  $1746\text{ cm}^{-1}$  е породена от естерните карбонилни групи на триглицеридите, които също се променят в хода на окислението. В този интервал се наблюдава слабо понижаване в стойностите на абсорбцията (фиг. 3 – 6).

Ивиците между  $1238$  и  $1163\text{ cm}^{-1}$  се асоциират с валентните трептения на  $\text{C}-\text{O}$  естерни групи и с деформационните трептения, предизвикани от промените през периода на окисление. Рязкото понижаване в стойностите на абсорбцията в ивицата около  $1163\text{ cm}^{-1}$  е ясно доказателство за протичането на процеси на окисление. По-ниските стойности на абсорбцията са индикатор за по-дълбокото протичане на окислението (фиг. 3 – 6).

Абсорбцията при  $967\text{ cm}^{-1}$  се асоциира с деформационните трептения на  $\text{C}-\text{H}$  функционалните групи на изолирани *trans*-алкени и нараства с напредването на окислителните процеси. Ивиците при  $973$  и  $976\text{ cm}^{-1}$  са породени от вторичните продукти на окислението като алдехиди и кетони. По тази причина интервалът  $976 - 950\text{ cm}^{-1}$  се отнася към възможната поява на алдехидни и кетогрупи с изолирани *trans* двойни връзки, което води до повишаване на стойностите на абсорбцията в спектъра. По-високите абсорбционни стойности са доказателство за по-пълно протичащ процес на окисление (фиг. 3 – 6) [11, 12].

Освен горепосочените промени, могат също така да се разгледат и промените в ивиците  $3600 - 3100\text{ cm}^{-1}$ , които потвърждават присъствието на хидроперокси в хода на окислението, както и видимо понижаване в честотата на ивицата около  $3006\text{ cm}^{-1}$ , което може да се обясни с изчезването на *cis*-двойните връзки. Също така може да се анализира и ивицата при  $988\text{ cm}^{-1}$  като индикатор за присъствието на *trans*- и *cis*-, *trans*-спрегнати двойни връзки в алкените. Промени в тези интервали не се наблюдават.

**Табл. 1.** Позиции на пиковете ( $\text{cm}^{-1}$ ) за смеси дизел/биодизел от суровина зехтин преди стареенето

Масло	Биодизел	Дизел	2:98 % биодизел: дизел	5:95 % биодизел: дизел	10:90 % биодизел: дизел	20:80 % биодизел: дизел	Описание
3329	3468	3423	3435	3448	3422	3468	O-H свободни
3005	3005	-	-	-	-	-	O-H валентни
2924	2926	2925	2925	2925	2925	2925	C-H алкени
2854	2855	2855	2855	2855	2854	2854	C-H алкани
1745	1744	1746	1746	1747	1747	1746	C=O естери
1464	1473	1460	1460	1461	1461	1461	C=C алкени
1378	1362	1377	1377	1377	1377	1377	C-O естери
1238	1245	-	-	-	1246	1245	C-O деформационни
1162	1171	1168	1168	1168	1169	1169	C-H алкилни и арилни
1116	1120	-	-	-	-	-	C-H алкилни и арилни
721	723	722	723	722	723	723	C-H деформационни за метилови групи

**Табл. 2.** Позиции на пиковите ( $\text{cm}^{-1}$ ) за смеси дизел/биодизел от суровина зехтин след стареенето

Масло	Биодизел	Дизел	2:98 % биодизел: дизел	5:95 % биодизел: дизел	10:90 % биодизел: дизел	20:80 % биодизел: дизел	Описание
3329	3468	3444	3436	3437	3436	3445	О-Н свободни
3005	3005	-	-	-	-	-	О-Н валентни
2924	2925	2925	2925	2925	2955	2955	С-Н алкени
2854	2855	2855	2855	2855	2855	2855	С-Н алкани
1745	1745	1746	1746	1746	1746	1746	С=О естери
1464	1463	1461	1460	1460	1461	1461	С=C алкени
1378	1363	1377	1377	1377	1377	1377	С-О естери
1238	1245	-	-	-	1245	1245	С-О деформационни
1162	1171	1168	1169	1169	1169	1169	С-Н алкилни и арилни
1116	1119	-	-	-	-	-	С-Н алкилни и арилни
721	723	722	722	722	723	723	С-Н деформационни за метилови групи

На табл. 1 и 2 са показани данните от сравнението на позицията (в стойности на вълновите числа) като функция от периода на съхранение за 12 месеца. От получените данни прави впечатление, че изместването на вълновите числа в по-широки граници се наблюдава за характеристичните ивици, асоциирани с трептенията на хидропероксидите и алкохолите. Този факт потвърждава концепцията за сложния механизъм на окислително разпадане на биодизела и петролния дизел, което е свързано с получаване на множество първични и вторични продукти на окислението.

При изследването на всички смеси прави впечатление и появата на ивица на поглъщане при  $1244 \text{ cm}^{-1}$  с повишаване на количеството внесен биодизел, както и в резултат на стареенето по време на съхранението при реални условия.

От проведените спектроскопски изследвания на смесите дизел-биодизел, съхранявани при реални условия в продължение на година, могат да бъдат направени няколко важни извода. Чистите компоненти – петролен дизел и биодизел, притежават относително ниска стабилност на индивидуално съхранение. Смесите дизел-биодизел (до B10) показват по-добра устойчивост на съхранение при реални условия, като стабилността се понижава с увеличаване на количеството биодобавка до 10 vol %, но остава по-висока в сравнение с чистия петролен дизел.

## ЛИТЕРАТУРА

- Huang, D. H. Zhou, L. Lin. Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel, *Energy Procedia*, 16, (2012), p. 1874.
- Apostolakou, A.A., L.K. Kookos, C. Marazioti, K.C. Angelopoulos. Techno-economic analysis of a biodiesel production process from vegetable oils, *Fuel Processing Technology*, 90, (2009), p. 1023.
- Van Gerpen, J.H., C.L. Peterson, C.E. Goering. *Biodiesel: An alternative fuel for compression ignition engines*, Presentation on Agricultural Equipment Technology Conference Louisville, Kentucky, USA, 2007.
- Stuart B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley & Sons, 2004, p. 45.
- Smith B. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, CRC Press, 2<sup>nd</sup> Ed., 2011, p. 2.
- Furlan P. Y., P. Wetzel, S. Johnson, J. We din, A. Och. Investigating the Oxidation of Biodiesel From Used Vegetable Oil by FTIR Spectroscopy: Used Vegetable Oil Biodiesel Oxidation Study by FTIR, *Spectroscopy Letters*, 43, (2010), p. 580.
- Knothe, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Process. Technol.* 88, (2007), p. 669.
- Fang, H. K., R. L. McCormick. Spectroscopy study of biodiesel degradation pathways. SAE Tech. Pap. Ser. Warrendale, PA, 2006, 1006-01-3300.



9. Conceicao, M. M.; Fernandes, V. J.; Araujo, A. S.; Farias, M. F.; Santos, I. M. G.; Souza, A. G. Thermal and oxidative degradation of castor oil biodiesel. *Energ. Fuels*, 21, (2007), p. 1522.
10. Lira L., M.S. de Albuquerque, J. G. Pacheco, T. M. Fonseca, E. H. de Siqueira Cavalcanti, L. Stragevitch, M. F. Pimentel. Infrared spectroscopy and multivariate calibration for monitor stability quality parameters of biodiesel, *Microchemical Journal* , 96, (2010), p. 126.
11. Vlachos, N., Skopelitis, Y., Psaroudaki, M., Konstantinidou, V., Chatzilazarou, A., Tegou, E. Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils. *Analytica Chimica Acta*, 573, (2006), p. 459.
12. Guillen, M.D. and Cabo, N. Characterization of Edible Oils and Lard by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Relationships Between Composition and Frequency of Concrete Bands in the Fingerprint Region, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74, (1997), p. 1281.

## МЕЖДУЛАБОРАТОРНО СРАВНЕНИЕ ЗА ОСИГУРЯВАНЕ КАЧЕСТВОТО НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ЛАБОРАТОРНИ ИЗПИТВАНЯ

Галина Григорова

### INTERLABORATORY COMPARISONS TO ENSURE THE QUALITY OF LABORATORY TESTING

Galina Grigorova  
E-mail: galinakirova@abv.bg

#### ABSTRACT

*In connection with the requirements of BDS EN ISO/17025 and BAS QR 18 to provide authenticity of the results, we have participated in the proficiency testing program for microbiological analysis in Quality in Microbiology PT Scheme /QMS/ milk matrix. The objects of research were: determination of total aerobic mesophilic count, Escherichia coli and Enterobacteriaceae. The average values of the results are as follows: total number of aerobic mesophilic microorganisms 14341CFU/g, Escherichia coli 8091CFU/g, Enterobacteriaceae 8636 CFU/g, Z criterion of the sample for total aerobic mesophilic count 1.42 /satisfactory/, for Escherichia coli 0.22 /satisfactory/, and Enterobakturiyatseya 0.23 /satisfactory/.*

**Key words:** interlaboratory comparison, proficiency testing, milk matrix, total aerobic mesophilic count, Escherichia coli, Enterobacteriaceae

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Необходимостта от постоянно доверие в работата на лабораториите за храни е от съществено значение както за лабораториите и техните клиенти, така и за други заинтересовани страни като регулаторни органи, органи за акредитация на лаборатории.

Лабораторията трябва да има процедура за управление на качеството, за наблюдение на валидността на предприетите изпитвания и калибрирания. Те трябва да отговарят на изискванията на БДС EN ISO/17025 (раздел 5.9.1). Контролът на работата на лабораториите по храни задължително включва участия в междулабораторни сравнения.

**Междулабораторно сравнение (Interlaboratory Comparison, ILC).** Междулабораторно сравнение е организирането, изпълнението и оценяването на калибриранията/изпитванията върху едни и същи или подобни обекти на калибриране/изпитване, извършени от две или повече лаборатории в съответствие с предварително определени условия.

**Изпитване за пригодност (Proficiency Testing, PT).** Изпитване за пригодност е оценяване посредством междулабораторни срав-

нения на изпълнението на калибрирането/изпитването на лаборатория или дейността по изпитване/, измерване на орган за контрол за съответствие с предварително установени критерии.

**Схема за изпитване за пригодност (Proficiency Testing Scheme).** Схема за изпитване за пригодност е изпитване, планирано и проведено в един или повече кръга за конкретна област на изпитване, измерване, калибриране или контрол.

**Организатор (Provider)** на изпитвания за пригодност (**Proficiency Testing Provider**). Организатор (провайдер) на изпитвания за пригодност е организация, която поема отговорност за всички работи по разработването и провеждането на схема за изпитване за пригодност.

**Участник (Participant).** Участник е лаборатория, организация или лице, което получава образците за ILC/PT и предава резултатите за преглед от организатора на изпитването за пригодност.[1].

Основните изисквания, на които лабораториите за калибриране и изпитване следва да отговарят, ако желаят да демонстрират, че са внедрили система за управление на качест-

вото, че са технически компетентни и могат да предоставят надеждни резултати, са описани в международния стандарт ISO/IEC 17025. Точка 5.9 ISO/IEC 17025 изисква лабораториите да имат процедури за контрол на качеството, чрез които да се гарантира валидността на резултатите от измерванията/изпитванията и калибриранията. Стандартът посочва, че лабораторията може да участва в междулабораторни сравнения или изпитвания за пригодност.[1-2]

За осигуряване на качеството на резултатите от изпитване и калибриране лабораторията трябва да има процедура за управление на качеството, за наблюдение на валидността на извършваните изпитвания и калибрирания. Получените данни трябва да бъдат записани по начин, който позволява да се откриват тенденциите и когато се изисква, да се прилагат статистически методи за проверка на резултатите. Това наблюдение трябва да бъде планирано и прегледано и може да включва, без да се ограничава с това, следните елементи:

- а) редовно използване на сертифицирани сравнителни материали и/или вътрешен контрол на качеството с помощта на вторични сравнителни материали;
- б) участие в програма за междулабораторни сравнения и изпитвания за пригодност;
- в) повторни изпитвания или калибрирания с помощта на същите или други методи;
- г) последващо ново изпитване или калибриране на запазени обекти;
- д) корелация на резултатите за различни характеристики на обекта [3].

Съгласно изискванията на посочената литература, целта на настоящото изследване е да се планира и проведе междулабораторно сравнение по програма за микробиологичен анализ на млечен продукт. Постигането на поставената цел изисква решаване на следните задачи:

1. Разработване на план и избор на организатор за провеждане на междулабораторно сравнение.
2. Оценка на резултатите от проведеното междулабораторно изследване.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Лабораториите трябва да имат критерии за избор на организатор на ILC/PT. ИА БСА препоръчва участие в ILC/PT, организирани от акредитирани съгласно EN ISO/IEC 17043 организатори. [2]

За целта лабораторията участва в Изпитване за пригодност по програма за микробиологичен анализ Quality in microbiology Scheme /QMS/ млечна матрица /обезмаслено мляко на прах/.Обект на изследвания са:

- общ брой аеробни мезофилни микроорганизми;
- *Escherichia coli*;
- *Enterobacteriaceae*.

1. За определянето на общ брой аеробни мезофилни микроорганизми пробата е разработена по БДС EN ISO 4833-1: 2013 „Микробиология на хранителната верига. Хоризонтален метод за изброяване на микроорганизми. Част 1: Преброяване на колонии при 30 градуса CELSIUS чрез техника за заливане на посевките.” [4]

Пробата е добре хомогенизирана по инструкция - 10 g проба + 90 ml физиологичен разтвор. Разреждане  $10^{-1}$ . Използван е разредител Maximum Recovery Diluent. Пробата е разработена два пъти, като предварително е приготвена средата Modified Skim Milk Agar (MPCA PP30) чрез автоклавиране и е temperирана на водна баня при температура 44-47<sup>0</sup>C до заливането. Направени са разреждания от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  на пробите. Посява се по 1 ml от всяко разреждане в стерилни петри. Петритата с посятата проба се заливат със средата, като с плавни въртеливи движения се осъществява добро хомогенизиране на пробата с хранителната среда. Петритата се инкубират на 30<sup>0</sup>C за 72 часа. Отчитането на резултатите става, като се избират петрита с повече от 15 и по-малко от 300 колонии. [7]

2. Изпитването за *Escherichia coli* е извършено по ISO 16649-2 „Микробиология на храни и фуражи - хоризонтален метод за изброяване на  $\beta$ -глюкоронидазапозитивни E. Coli“ [5].

Пробата е добре хомогенизирана по инструкция (10 g проба + 90 ml физиологичен разтвор). Разреждане  $10^{-1}$ . Използван е разредител Maximum Recovery Di-luent. Като твърда хранителна среда е използван Trypton Bile X-glucuronide agar (TBX PP37-44). Направени са разреждания от  $10^{-1}$  до  $10^{-4}$  на пробите. Посява се по 1 ml от всяко разреждане в стерилни петри. Петрите с посятата проба се заливат със средата, като с плавни въртеливи движения е осъществено смесване на пробата със средата. Петрите са инкубирани на 43<sup>0</sup>C за 24 часа. Отчитането на резултатите става, като се избират петрита с

повече от 15 и по-малко от 300 сини колонии. [7]

3. Изпитването за *Enterobacteriaceae* е извършено по БДС ISO 21528-2 „Микробиология на храни и фуражи - хоризонтален метод за откриване и изброяване на *Enterobacteriaceae*. Част 2. Метод за изброяване на колонииите“. [6]

Пробата е добре хомогенизирана по инструкция. Като разредител е използвана буферна пептонна вода (БПВ), а като твърда хранителна среда - Violet Red Bile Glucose Agar (VRBG PP37). Направени са разреждания от  $10^{-2}$  до  $10^{-4}$  на пробите. Посява се по 1 ml от всяко разреждане в стерилни петри. Петрите с посятата проба се заливат със средата, като с плавни въртеливи движения е осъществено смесване на пробата със средата. Допълнително върху посявката се наслоява от същата хранителна среда. Петрите се инкубират на  $37^{\circ}\text{C}$  за 24 часа. Отчитането на пробите става, като се избират петри и разреждания с повече от 15 колонии и по-малко от 300 розово-червени /със или без ореол от преципитация/ колонии. [7]

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ:

Резултатите за общия брой аеробни мезофилни микроорганизми, *Escherichia coli* и *Enterobacteriaceae* в млечна матрица /обезмаслено мляко на прах/ са представени респективно в таблиците 1, 2 и 3. Изчисляваме броя на колонииите по следната формула :

$$N = \frac{\sum a}{V(n_1 + 0,1n_2) \cdot d}$$

- N - средна аритметична стойност;
- $\sum a$  - сумата от колонииите, изброени на двете петрита;
- $n_1$  - броят на блюдата, запазени от първото разреждане;
- $n_2$  - броят на блюдата, запазени от второто разреждане;
- V - обемът на инокулата в ml, сложено във всяка петра;
- d - фактор на разреждане, съответстващ на първото запазено разреждане

**Таблица 1.** Общ брой аеробни мезофилни микроорганизми

Избрано I-во разреждане	Сбор, CFU	Инокулант, mL.	Бр. петри		Резултат CFU/g
			1-во	2-ро	
0.01	153	1	1	1	13 909
0.01	148	1	1	1	13 455
0.001	16	1	1	1	14 545
0.0001	17	1	1	1	15 455
Среден резултат от изпитванията - <b>14 341 CFU/g</b>					

**Таблица 2.** Брой *Escherichia coli*

Избрано I-во разреждане	Сбор, CFU	Инокулант, mL.	Бр. петри		Резултат CFU/g
			1-во	2-ро	
0.01	89	1	1	1	8091
0.01	87	1	1	1	7909
0.01	89	1	1	1	8091
0.01	91	1	1	1	8273
Среден резултат от изпитванията - <b>8091CFU/g</b>					

**Таблица 3.** Брой *Enterobacteraceae*

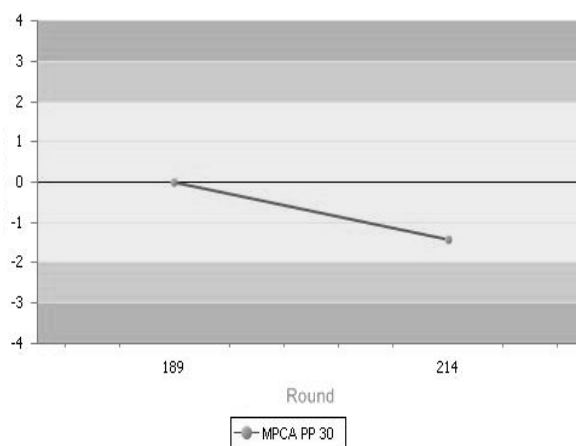
Избрано I-во разреждане	Сбор, CFU	Инокулант, mL	Бр. петри 1-во	Бр. петри 2-ро	Резултат CFU/g
0.01	88	1	1	1	8000
0.01	98	1	1	1	8909
0.01	99	1	1	1	9000
0.01	95	1	1	1	8636
Среден резултат от изпитванията					<b>8636CFU/g</b>

В изискванията за междулабораторното сравнение след отчитането на получените резултати се извършва оценка, изразена като Z критерии, които лабораторията получава в доклада от организатора. Резултатите за Z критерия са представени на фиг. 1,2 и 3.

Когато Z критерият е по-малък от 2 и по-голям от -2, оценката за резултатите на дадена лаборатория е удовлетворителна.

Z критерият за общ брой аеробни мезофилни микроорганизми е **-1.42** (фиг 1).

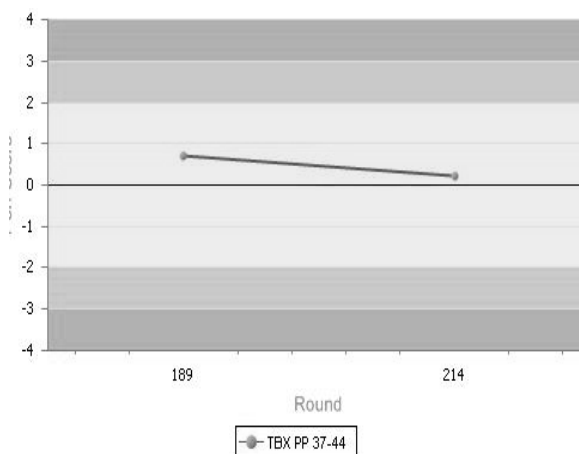
Резултатът е удовлетворителен



**Фиг. 1.** Z критерий за общ брой аеробни мезофилни микроорганизми .

Z критерият за *Escherichia coli* е **0,22** (фиг 2).

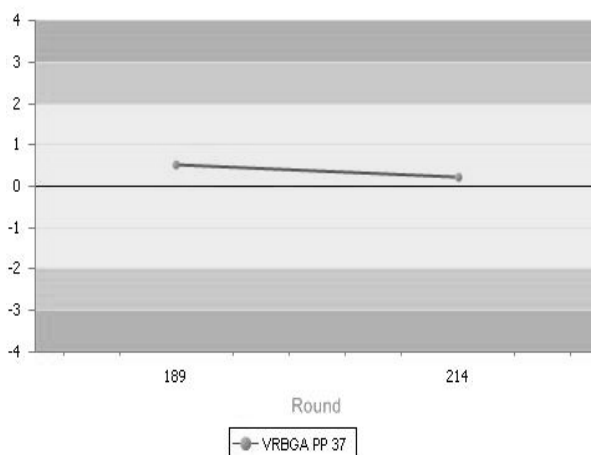
Резултатът е удовлетворителен.



**Фиг. 2.** Z критерий за *E.coli* .

Z критерий за *Escherichia coli* - **0,23** (фиг.3)

Резултатът е удовлетворителен.



**Фиг. 3.** Z критерий за *Enterobacteriaceae*

Получените резултати за Z критерия показват достоверността на получените стойности. Съгласно изискванията на БДС EN ISO/17025 и BAS QR 18, резултатите от проведените междулабораторни сравнителни изпитвания се използват като един от критериите за оценка на техническата работа в лабораторията. Чрез такова участие лабораториите могат да сравнят резултатите си с подобни на тях лаборатории, да наблюдават своите резултати в течение на времето, да откриват тенденциите и да предприемат необходимите превантивни или коригиращи действия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. BAS QR 18 Процедура за провеждане на междулабораторни сравнения и изпитвания за пригодност.
2. БДС EN ISO/IEC 17043:2010 Оценяване на съответствието. Общи изисквания за изпитвания за пригодност.

3. БДС EN ISO/17025 Общи изисквания относно компетентността на лабораториите за изпитване и калибриране.

4. БДС EN ISO 4833-1: 2013 Микробиология на хранителната верига. Хоризонтален метод за изброяване на микроорганизми. Част 1. Преброяване на колонии при 30 градуса CELSIUS чрез техника за заливане на посевките.

5. ISO 16649-2 Микробиология на храни и фуражи - хоризонтален метод за изброяване на  $\beta$ -глюкоронидаза-позитивни E.coli.

6. БДС ISO 21528-2 Микробиология на храни и фуражи - хоризонтален метод за откриване и изброяване на Enterobacteriaceae. Част 2. Метод за изброяване на колонии.

7. БДС EN ISO 7218:2007 A1:2013 Микробиология на храни и фуражи. Общи изисквания и ръководство за микробиологични изисквания.

## ДИНАМИКА НА ОБЩИЯТ БРОЙ НА МИКРООРГАНИЗМИТЕ В СУРОВОТО КРАВЕ МЛЯКО В ЗАВИСИМОСТ ОТ СЕЗОНА НА МЛЕКОДОБИВ

Галина Григорова

### DYNAMICS OF THE TOTAL NUMBER OF MICROORGANISMS IN RAW MILK DEPENDING ON THE SEASON OF MILK PRODUCTION

Galina Grigorova

E-mail: galinakirova@abv.bg

#### ABSTRACT

*We have carried out microbiological tests for the presence of microorganisms in raw milk and calculated their total number in raw cow milk for dairy processing. The tests were conducted from June to December 2012 and 2013 to take account of the seasonal fluctuations in their number. The estimated number of microorganisms in CFU/ml is reported yearly in 6 groups: 10,000 CFU/ml, up to 20,000 CFU/ml, 40,000 CFU/ml, 60,000 CFU/ml, 80,000 CFU/ml and 100,000 CFU/ml. The data show that the highest percentage of samples is in the group of 80,000 to 100,000 CFU/ml.*

**Key words:** cow milk, total number of microorganisms, reference method

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Млякото е една от най-ценните храни за човека. То е уникален хранителен продукт; в състава си има над 200 различни компоненти, които са благоприятно балансирани помежду си и се отличават с висока усвояемост от човека. Многобройните качества на млякото го правят основна храна за всяко пълноценно и рационално хранене. Този богат по състав хранителен продукт представлява благоприятна среда за развитието на микроорганизмите. Не случайно млякото е определено като бързо разваляща се суровина. От друга страна, в него попадат много и различни микроорганизми още при издождането му от вимето на животните и това продължава през целия път по технологичната верига на производство. Независимо от пътищата на попадане в млякото, тази микрофлора при развитието си често предизвиква съществени изменения в млякото, които водят до увреждане на технологичните му и здравни качества. Предпазването на суровото мляко от нежелано микробиологично замърсяване е един от най-важните фактори за запазване на неговото качество и основно средство за удължаване на неговата трайност. Задължителните

норми за общата микробна обсемененост на млякото са посочени в Регламент (ЕО) № 853/2004 и Наредба № 4/2008, като за суровото краве мляко общият брой на микроорганизмите не трябва да превишава 100 000 CFU/ml. Изхождайки от проучванията на редица автори [3, 4], че качеството на млякото зависи от съдържанието на микроорганизми в него, си поставихме за цел да проследим колебанията на общия брой на микроорганизмите в сурово краве мляко през летния, есенния и зимния сезон на добив. Проследимостта на микробиологичните показатели в храните е важен аспект за осигуряване безопасността на хранителните продукти.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

##### Материали и методи:

Използваме като твърда хранителна среда Агар за изброяване на колонии (Plate count agar) на производител Fluka -Германия. Като разредител използваме пептон солев разтвор (Maximum Recovery Diluent).- производител Fluka-Германия; Агар хидролизиращо мляко-производител Himedia. Обект на изследването са проби сурово краве мляко, взети от млекопреработвателни пунктове на Бургаски и

Ямболски регион - ПСМ F и МСП на основаните изискванията на Регламент (ЕО) 853/2004. Общият брой микроорганизми/ОБМ/в сурово краве мляко е изследвано по БДС EN ISO 4833:2004. Подготовката на пробите за микробиологично изпитване е проведена по изискванията на БДС ISO 7218 : 2002 / A<sub>1</sub>:2002 - [ 1 ] и БДС EN ISO 4833:2004 –[2]

#### Начин на работа

При стерилни условия от добре хомогенизираната проба вземаме 1 ml от млякото и го прехвърляме в количество от 9 ml разредител (Пептон-солов разтвор ). Това е разреждане 1:10 (10<sup>-1</sup> ). Правим още две разреждания до 10<sup>-3</sup>. Количество от 1 ml на разреждане 10<sup>-3</sup> от тестовата проба поставяме в стерилно блюдо на Petri. Повтаряме със същото количество тестова проба във второ блюдо. Върху инокулата изливаме около 15-18 ml разтопена и охладена до 44- 47<sup>0</sup>С от твърдата хранителна среда. Внимателно, с въртеливи движения, размесваме хранителната среда и инокулата, след което блюдата се оставят върху хоризонтална повърхност до втвърдяването на агара. Култивираме блюдата с дъното нагоре в термостат при температура 30<sup>0</sup>С за 72h. След изтичане времето на термостатиране отчитаме резултатите [1, 2]. Преброяваме аеробните и факултативно анаеробните микроорганизми, като се изброяват блюдата, съдържащи повече от 15 и по-малко от 300 колонии. Изчисленията са направени по следната формула :

$$N_E = \frac{\sum a}{V (n_1 + 0,1n_2) \cdot d}$$

-N<sub>E</sub> - среден брой на мезофилните микроорганизми в изследваната проба, (CFU) в 1ml;

-Σ a- сумата от колонии, изброени на двете петри ;

-n<sub>1</sub> - броят на блюдата от първото разреждане;

n<sub>2</sub> –броят на блюдата от второто разреждане;

V - обемът на инокулата в ml във всяко петри;

d - фактор на разреждане CFU – колонии, образуващи единици (Colony Forming Unites).

В изчисленията са включени резултати с повторемост до 0,25 log<sub>10</sub> единици .

#### РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените резултати от изследваните общо 1293 проби сурово краве мляко са отразени в 3 таблици. Всички данни, получени от изследванията за определените от нас 6 групи, са отразени по години в две таблици. За 2012 г. те са в таблица 1, а за 2013 г.- в таблица 2. Данните от средните стойности на общия брой на микроорганизмите в групите са

отразени в таблица 3. От табл. 1 и 2 се вижда, че делът на общия брой на микроорганизмите в групата - с 80 000 до 100 000 CFU/ ml, е най-голям както за летния, така и за зимния сезон. Общият брой на микроорганизмите за групата 80 000 до 100 000 CFU/ ml през летния сезон заема 10,95 % от пробите за 2012 г. и 10,98% за 2013 г., а за зимния сезон е 7,49% за 2012 г. и 7,68% за 2013 г. В сравнение с летния сезон, стойностите за зимния сезон са по-ниски с 3,46% за 2012 г. и с 3,30% за 2013 г. В групата за общия брой на микроорганизмите 60 000 до 80 000 CFU/ ml. за летния сезон делът на пробите е 2,23 % за 2012 и 1,42% за 2013 г. За зимния сезон стойностите за 2012 г. са 2,06%, а за 2013 г.- 4,26%. За останалите групи, отразени в таблица 3, се вижда, че стойностите до 10 000, 20 000, 40 000 и 60 000 CFU/ ml. са по-ниски спрямо групите до 80 000 и до 100 000 CFU/ ml. На основание получените резултати, считам, че сезонът на млекодобив е един от факторите, който оказва влияние върху общия брой на микроорганизмите при добива на суровото краве мляко. Това е свързано и с високата температура на околната среда, която оказва влияние върху бактерицидната фаза на млякото. Много автори посочват различни фактори за обсеменяване на млякото с микроорганизми. Според [3] източниците на замърсяване на млякото са най-различни. Най-важни от тях са вимето и кожата на дойното животно, постелята, съоръженията за доене и доилните инсталации, работното облекло на доячите, фуражът, водата и др. Считам, че през летния сезон многообразието от фактори влияе много по-активно върху завишаване на общия брой на микроорганизмите в суровото краве мляко спрямо факторите през зимния сезон. Във всички случаи допълнителното обсеменяване на млякото с микроорганизми е вредно както за преработката му, така и за качеството на получените млечни продукти. Според [4] съдържанието на сапрофитни микроорганизми в суровото мляко отразява нивото на хигиена на производството му, особено чистотата и доброто измиване на доилната инсталация, условията на съхранение и транспорт. От броя на микроорганизмите в него зависи получаването на висококачествени и трайни млечни продукти. Според авторите на технологията на млечните продукти, микробиологичните процеси са основните звена, чиито изисквания определят качеството и здравния им статус. Качеството е свързано с получаването на мляко с ниско съдържание на сапрофитна микрофлора. В



тази връзка са изискванията на Регламент (ЕО) № 853/2004 и Наредба № 4/2008 за съхранение на млякото при температури, не по-високи от 8°C. Според същите нормативни

документи, общият брой на микроорганизмите в суровото краве мляко не трябва да надвишава 100 000 CFU/ml .

**Таблица 1.** Проследимост на общия брой на микроорганизмите в сурово краве мляко за периода юни-декември на 2012г.( в % ).

<i>Изследвани проби през 2012 г.-781бр (по месеци)</i>	<i>До 10 000 CFU/ml</i>	<i>от 10 000 до 20 000 CFU/ml</i>	<i>от 20 000 до 40 000 CFU/ml</i>	<i>от 40 000 до 60 000 CFU/ml</i>	<i>от 60 000 до 80 000 CFU/ml</i>	<i>от 80 000 до 100 000 CFU/ml</i>
юни	1,31	0,26	0,00	1,71	3,68	10,51
юли	1,18	1,97	0,53	0,79	2,63	10,91
август	0,26	1,05	1,18	0,26	0,39	11,43
юни-август /средно/	0,92	1,09	0,57	0,92	2,23	10,95
септември	1,45	0,00	0,00	0,13	1,31	2,63
октомври	0,13	0,00	3,55	1,45	1,31	7,62
ноември	0,00	0,13	1,58	1,45	2,10	9,99
декември	0,13	0,00	0,13	1,58	3,55	9,72
средно септември-декември	0,43	0,03	1,31	1,15	2,06	7,49

**Таблица 2.** Проследимост на общия брой на микроорганизмите в сурово краве мляко за периода юни-декември 2013г.( в % ).

<i>Изследвани проби през 2013г-512бр (по месеци)</i>	<i>Под 10 000 CFU/ml</i>	<i>от 10 000 до 20 000 CFU/ml</i>	<i>от 20 000 до 40 000 CFU/ml</i>	<i>от 40 000 до 60 000 CFU/ml</i>	<i>от 60 000 до 80 000 CFU/ml</i>	<i>от 80 000 до 100 000 CFU/ml</i>
юни	1,42	0,77	0,55	0	0,44	9,96
юли	1,20	0,00	0,00	0	1,64	11,93
август	0,11	0,00	0,66	0	2,19	11,05
юни-август /средно/	0,91	0,26	0,40	0,0	1,42	10,98
септември	0,00	0,66	0,55	0,11	3,50	9,30
октомври	0,00	1,20	1,53	0,66	3,17	7,88
ноември	1,53	0,00	0,00	0,66	5,91	6,56
декември	0,44	0,88	1,42	0,66	4,49	7,00

средно септември- декември	0,49	0,68	0,87	0,52	4,26	7,68
----------------------------------	------	------	------	------	------	------

**Таблица 3.** Сравнителна таблица за общ брой на микроорганизмите CFU/ ml до 10 000 , 10 000 до 20 000, 20 000 до 40 000 , 40 000 до 60 000, 60 000 до 80 000, 80 000 до 100 000 (средно в % по години и сезони)

	<i>до 10 000 CFU/ml</i>	<i>от 10 000 до 20 000 CFU/ml</i>	<i>от 20 000 до 40 000 CFU/ml</i>	<i>от 40 000 до 60 000 CFU/ml</i>	<i>от 60 000 до 80 000 CFU/ml</i>	<i>от 80 000 до 100 000 CFU/ml</i>
<b>2012</b>						
<b>Летен сезон</b>	0,91	1,24	0,57	0,92	2,23	10,95
<b>2012</b>						
<b>Зимен сезон</b>	0,42	0,03	1,31	1,15	2,06	7,49
<b>2013</b>						
<b>Летен сезон</b>	0,91	1,09	0,57	0,92	1,42	10,98
<b>2013</b>						
<b>Зимен сезон</b>	0,49	0,68	0,87	0,52	4,26	7,68

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

1. Общият брой на микроорганизмите в суровото краве мляко е най-висок при групата 80 000 до 100 000 CFU/ml.

2. През летния сезон на изпитване общият брой на микроорганизмите за групата от 80 000 до 100 000 заемат 10,95 % от пробите за 2012 г. и 10,98% за 2013 г. За зимния сезон общият брой на микроорганизмите в същата група заема 7,49% от пробите за 2012 г. и 7,68% за 2013 г.

3. В сравнение с летния сезон, стойностите за зимния сезон са по-ниски с 3,46% за 2012 г. и с 3,30% за 2013 г.

4. Сезонът на млекодобив е един от факторите, който оказва влияние върху общия брой на микроорганизмите в суровото краве мляко. Следователно, през летните месеци на годината трябва да се вземат мерки за правилното охлаждане на млякото във ваните, както и правилното транспортиране на пробите за анализ (при хладилни условия, контролирана температура и за възможно най-кратко време от вземането на пробата до предоставянето ѝ за изпитване)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. БДС ISO 7218: 2007/A1:2013 – Микробиология. Основни правила за микробиологични изпитвания.
2. БДС EN ISO 4833-1:2013. Микробиология на храни и фуражи. Хоризонтален метод за изброяване на микроорганизми. Техника на изброяване на колонии при 30<sup>0</sup>С.
3. Йотов, Й. и кол. Ветеринарно-санитарни и хигиенни изисквания при млекодобива. С., Земиздат, 1979.
4. Мюнх, Г. и кол. Микробиология продуктов животного происхождения. М., Агропромиздат, 1985
5. Наредба № 4 от 19 февруари 2008 г. за специфичните изисквания при производството, съхранението и транспортирането на сурово краве мляко и изискванията за търговия и пускане на пазара на мляко и млечни продукти.
6. Регламент (ЕО) 853/2004 относно определяне на специфичните хигиенни правила за храните от животински произход.

**ВЛИЯНИЕ НА СТАРТЕРНА КУЛТУРА ОТ LACTOBACILLUS PLANTARUM ВЪРХУ  
МАСООБМЕННИТЕ ПРОЦЕСИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВОТО НА СУРОВО-СУШЕНИ  
МЕСНИ ПРОДУКТИ ОТ НЕРАЗДРОБЕНО МЕСО**

Диана Инджелиева

**INFLUENCE OF LACTOBACILLUS PLANTARUM STARTER CULTURES ON MASS  
TRANSFER PRODUCTION PROCESSES IN RAW-DRIED MEAT PRODUCTS FROM  
UNCRUSHED MEAT**

Diana Indzhelieva

E-mail: dindjelieva@abv.bg

**ABSTRACT**

*This article examines the influence of Lactobacillus plantarum starter cultures on mass transfer production processes in raw-dried meat products from uncrushed meat. The results show that the used L. plantarum L<sub>6</sub> strain leads to a reduction of the amount of free water, the water retentivity, the water content of the product and A<sub>w</sub> of the environment. This allows for shortening the technological process and obtaining products with better quality and storage life.*

**Key words:** LAB, probiotic bacteria, meat fermentation, raw-dried meat products

**ВЪВЕДЕНИЕ**

През последните две десетилетия интересът към видовете млечнокисели бактерии, използвани в производството на месни продукти, се повиши неимоверно, отразявайки растящото значение на тези микроорганизми като стартерни култури и техният потенциал на пазара на пробиотици [9, 11, 12]. Млечнокиселите бактерии притежават множество желани качества, които могат да бъдат полезни при производството на ферментиращи продукти, каквито са традиционните български сурово-сушени месни продукти. Чрез целенасоченото използване на тези микроорганизми се направлява и регулира ходът на биотехнологичните, физико-химичните и микробиологичните процеси, в резултат на които се формират структурата, цветът и ароматно-вкусовите характеристики на готовия продукт [4,6]. Млечнокиселите бактерии имат още по-голяма стойност по отношение на безопасността на продукта, подобрените му сензорни качества и здравите му ползи. Към тези полезни бактерии се отнасят и някои щамове *L. plantarum*.

**ЕКСПЕРИМЕНТ**

При предходни проведени изследвания с *Lactobacillus plantarum* щам *L<sub>6</sub>* резултатите показваха, че тя отговаря на необходимите микробиологични и технологични изисквания за употребата ѝ като стартерна монокултура култура за сурово-сушени месни продукти, тип “луканка” [2]. Щамът е предоставен за работа от частна лицензирана лаборатория за изследване на храни в Бургас. В това изследване обект на влиянието на *Lactobacillus plantarum* (*L<sub>6</sub>*) са сурово-сушени продукти от нераздробено месо – „Габровска кайзер пастърма” и пастърма „Пловдив”. Говеждото месо за „Габровска кайзер пастърма” и свинското месо за пастърма „Пловдив” бяха добити в регламентирана кланница в село Русокастро, Бургаска област. Сурово-сушените продукти от нераздробено месо бяха произведени във фирма „Парт” ООД, гр. Бургас. За производството на двата асортимента от бутите беше отделен м. Semitendinosus. Така отделените мускули се оформиха като парчета с гладка повърхност, отстраниха се излишната тлъстинна тъкан и сухожилия. Опитните и контролните проби осоля-вахме чрез шприцоване със солев разтвор с концентрация 15<sup>0</sup> Ве в количество 4-6% спрямо масата на суровината

и последващо сухо осоляване, извършвано чрез натриване със солова смес със състав 2,6% сол, 0,03% натриев нитрат, 0,30% захар. Осоляването провеждахме при температура 4-6<sup>0</sup> С за два дни.

Опитните проби от двата асортимента приготвихме с бактериална култура, която прибавяме в осоляващия разтвор за шприцоване във вид на 24-часова бульонна култура в MRS- бульон с титър 8-9 log (cfu/g). Бактериалната култура влагахме в количество 350 ml за 50 kg суровина, осигуряващо обемняване с 6-7 log (cfu /g).

След осоляването опитните и контролни проби подсушавахме при температура 13<sup>0</sup> С и относителна влажност на въздуха 75-80% за един до два дни. След отнемане на повърхностната влага, сушенето на пробите провеждахме при температура 12<sup>0</sup> С, относителна влажност 77-80% и скорост на въздуха 0,15 m/s в продължение на 19-20 дни. На 5-я ден от сушенето извършихме еднократно пресуване на винтова преса за 24-часа. На 18-я ден от сушенето опитните и контролни проби кайзеровахме с кайзероваща смес със състав 50% чимен, 30% червен пипер, 20% счукан чесън, като към сместа добавяхме вино до получаване на гъста хомогенна каша. Така кайзерованите проби подсушавахме при горепоменатите температурни и влажностни условия за 3-4 дни. Целият производствен цикъл продължаваше 22 дни.

По описаната технологична схема бяха произведени пет партии от контролни и опитни проби от „Габровска кайзер пастърма” и пастърма „Пловдив”. За установяване влиянието на използваната стартерна култура върху масообменните процеси, протичащи в изследваните сурово-сушени продукти от нераздробено месо, проведехме изследвания върху изходната суровина, след осоляване (на втория ден), преди пресуване (на шестия ден), след пресуване (на осмия ден), на шестнадесетия ден от сушенето и на двадесет и втория ден. Водната активност на изследваните проби беше измерена с автоматичен Aw -метър (тип EEJA – 3, Novasina Ltd., Switzerland). Водното съдържание е определено по метода на сушене на опитните и контролните проби до постоянна маса в сушилен шкаф при температура 105± 1<sup>0</sup>С [5].

Хидратационната способност на пълнежната маса на изследваните сурово-сушени месни продукти се определи с помощта на показателите водозадържаща способност и

свободна вода по Грау. За определяне на водозадържащата способност е използван метод на центрофугиране на определена маса от изследваните продукти. Методът за определяне на свободната вода по Грау се основава на измерване на количеството отделена вода от изследваните продукти [1]. Статистическата обработка на получените данни е извършена чрез софтуерен продукт „STAT-PLUS 2009“.

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Водородно-йонната концентрация /pH / е един от основните показатели, по които се съди за протичащите биохимични процеси в месните суровини и продукти. При проведен експеримент, описан в [3], се установи, че използваната стартерна култура *Lactobacillus plantarum* щам *L<sub>6</sub>* води до понижаване на стойностите на pH още в началния процес на зреене и сушене. Считаме, че ясно изразеното понижаване на pH-стойностите още в началото на технологичната обработка вероятно се дължи на активното развитие на лактобацилите от щам *L<sub>6</sub>* през този период. Тяхното основно действие се проявява в продуциране на съединения с кисел характер и поспециално - на млечна киселина. Това създава благоприятни условия за образуване на специфичния цвят, намаляване на водозадържащата способност, както и промени в консистенцията на месните продукти, вследствие на протичащите масообменни и биохимични процеси. В технологията на сурово-сушените месни продукти особено значение за правилното протичане на процесите имат хидрофилните свойства на месните суровини. Формата и силата на свързване на водата със структурните елементи на тъканите обуславят способността им в една или друга степен да поема и задържа вода. Количеството на свързаната вода и нейното разпределение по форма и сила на връзките влияе върху свойствата на месните суровини и продукти и определя водозадържащата и водопогълщащата им способност.

Литературните данни за влиянието на стартерните култури върху водозадържащата способност на сурово-сушени продукти от нераздробено месо посочват, че под влиянието на използваната бактериална култура *Lactobacillus plantarum* щам *L<sub>6</sub>* водозадържащата способност намалява, тъй като се понижават pH – стойностите и се достига изоелектричният пункт за мускулния белтък 5,2 –

5,3, при който се установява най-ниска водозадържаща способност [ 7, 8, 10 ].

Изложените до тук данни в своята съвкупност показват, че хидрофилните свойства на месните продукти търпят изменение под влиянието на редица фактори, в т. ч. и под влиянието на бактериални култури. А това е

свързано и с влиянието на последиците върху качеството на месните продукти.

Промените в хидрофилните свойства на месните суровини по време на технологичния процес под въздействието на стартерната култура установихме чрез измерване количеството на свободната вода и водозадържащата способност (табл. 1 и 2).

**Таблица 1.** Промяна на количеството на свободна вода по Грау, mg H<sub>2</sub>O/g месо, n=9

Асортимент	“Габровска кайзер пастърма”		Пастърма “Пловдив”	
	опитна	контролна	опитна	контролна
Момент на изследване				
Суровина	257,33 ± 0,2	257,33±0,2	176,14±0,24	174,14±0,24
На 2-ия ден	194,99±0,08	167,00±0,10	143,23±0,41	128,52±0,33
На 6-ия ден	114,00±0,24	95,30±0,71	84,22±0,45	68,45±0,02
На 8-ия ден	52,49±0,67	47,25±0,05	51,55±0,32	43,27±0,95
На 16-ия ден	29,62±0,30	25,73±0,53	39,79±0,12	30,50±0,72
На 22-ия ден	17,42±0,49	14,42±0,45	30,18±0,25	20,12±0,32

**Таблица 2.** Промяна на водозадържащата способност, %, n=9

Асортимент	“Габровска кайзер пастърма”		Пастърма “Пловдив”	
	контролна	опитна	контролна	опитна
Момент на изследване				
Суровина	9,18 ± 0,11	9,18±0,29	10,00±0,70	10,00±0,34
На 2-ия ден	8,15±0,64	7,49±0,40	9,18±0,49	7,60±0,97
На 6-ия ден	6,42±0,80	5,12±0,27	8,00±0,58	6,15±0,63
На 8-ия ден	5,14±0,76	4,21±0,39	6,43±0,79	4,79±1,12
На 16-ия ден	3,77±0,92	2,90±0,54	4,29±0,27	2,99±0,57
На 22-ия ден	2,70±0,30	1,78±0,52	3,00±0,16	2,07±0,49

От промените в количеството на свободната вода по Грау (табл.1) се установява, че по време на технологичния процес съществува тенденция на намаляване количеството ѝ. Това е ясно изразено при опитните проби. Най-голямо е количеството ѝ след осоляването и в началото на процеса. зреене и сушене. До края на производствения процес различията в стойностите на показателите при опитните и контролните проби са статистически достоверни ( $p \leq 0,05$ ). Резултатите за промяната на во-

дозадържащата способност на месните суровини са показани в табл. 2.

Добре изразена е тенденцията на намаляване възможността за задържане на собствената вода на мускулната тъкан по време на зреене и сушене при всички проби.

Съществуват статистически достоверни различия ( $p \leq 0,05$ ) между водозадържащата способност на пробите, обработени с бактериална култура, и контролните проби. При опитните по-бързо и в по-голяма степен се

намалява способността за задържане на вода в мускулната тъкан.

Получените резултати показват, че използваната стартерна култура оказва определено влияние върху хидрофилните свойства на изследваните сурово-сушени продукти от нераздробено месо. По-голямото количество отделена свободна вода, по-значимото намаляване на водозадържащата способност и измененията в рН на опитните проби може да се обяснят с по-бързо настъпващите деструктивни изменения в структурните елементи на мускулната тъкан, както и със степента на дифузионно преместване на водата. Известно е, че при понижаване на рН и достигането му до стойности, близки до изоелектричната точка на белтъчините на месото, водозадържащата способност значително намалява. По-бързото понижаване на рН под действието на използваната стартерна култура още в началото на технологичния процес при опитните

проби е причина за намаляване на водозадържащата способност. Това води не само до понижаване способността на структурната мрежа да задържа водата, но и да свързва допълнително доба-вена вода.

Намаляването на водозадържащата и водопоглъщаща способност обуславя по-високата скорост на сушене, което е свързано с понижаване на водното съдържание и достигането на стандартните изисквания за по-кратко време.

Констатираното влияние на използваната стартерна култура от *Lactobacillus plantarum* щам  $L_6$  върху хода и степента на промяна на хидрофилните свойства на мускулната тъкан дава отражение и върху процеса на масообмен. Ускорените дехидратационни процеси по време на осоляване и сушене довеждат до по-ускорено влагоотделяне при опитните проби (табл.3).

**Таблица 3.** Динамика на процеса сушене, водно съдържание, %, n=9

Асортимент	“Габровска кайзер пастърма”		Пастърма “Пловдив”	
	опитна	контролна	опитна	контролна
Момент на изследване				
Суровина	72,82 ±0,69	72,82±0,69	69,59±0,56	69,59±0,56
На 2-ия ден	75,55±0,81	73,71±0,53	71,58±0,66	73,62±0,28
На 6-ия ден	65,44±0,48	68,48±1,22	61,82±0,76	66,99±1,01
На 8-ия ден	62,14±1,06	66,55±0,59	56,54±0,89	61,04±1,42
На 16-ия ден	54,48±1,10	59,68±1,02	46,69±0,9	57,21±0,75
На 22-ия ден	43,76±0,45	51,97±0,93	41,91±0,12	55,23±0,79

От резултатите в табл. 3 се установява статистически достоверно ( $p \leq 0,05$ ), че при готовите продукти, произведени със стартерна култура, съответните стойности на водното съдържание, определени от нормативните документи, достигат 7-8 денонощия по-рано, отколкото при контролните образци.

В заключение можем да обобщим, че използваната от нас стартерна култура *Lactobacillus plantarum* щам  $L_6$  ускорява процеса на влагоотделяне и влияе съществено върху динамиката на изменението на хидрофилните свойства на сурово-сушените продукти от нераздробено месо. Това дава възможност за съкращаване на технологичния цикъл и полу-

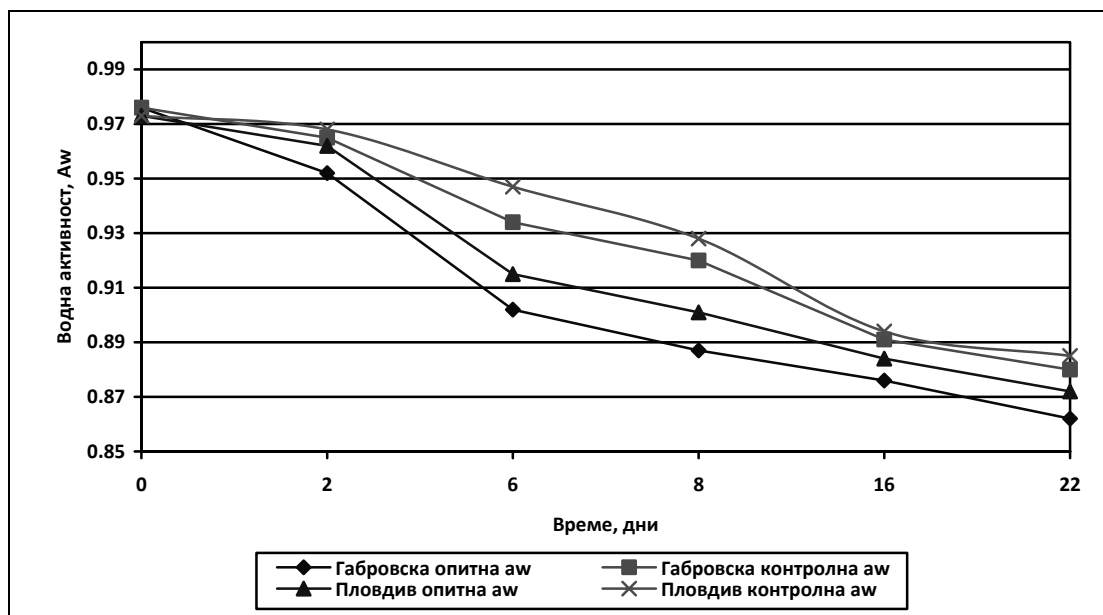
чаване на продукти с по-добро качество и продължителен срок на съхранение.

Характерът и скоростта на химичните, ензимните и микробиологични процеси, които в значителна степен влияят върху оформянето на качеството на месните продукти, в голяма степен зависят и от водната активност ( $a_w$ ) на средата. Водната активност влияе не само върху жизнената дейност на микроорганизмите, но и върху биохимичните процеси, протичащи при зреенето на сурово-сушените месни продукти, като определя до голяма степен тяхната трайност и качество.

Установеното влияние на използваната стартерна култура *Lactobacillus plantarum* щам  $L_6$  върху степента на обезводняване на

изследваните продукти дава отражение и върху промените в стойностите на  $a_w$  на колбасните продукти в хода на процеса сушене. Резултатите от нашите изследвания, посочени на фиг. 1, отразяват промяната на водната ак-

тивност в сурово-сушените месни продукти в процеса на тяхното зреене и сушене под влияние на стартерната култура.



**Фиг. 1.** Промени в  $a_w$ -стойностите на опитни и контролни проби („Габровска кайзер пастърма” и пастърма „Пловдив”) по време на зреене и сушене.

Особено изразено понижаване на водната активност се забелязва след отцеждане на месото в процеса на зреене и сушене. Значително по-ниски стойности за този показател обаче са установени при пробите, за приготвянето на които е вложена стартерна култура в сравнение с контролните продукти. След анализ на получените резултати относно промените на водната активност, може да приемем, че използваният *щам*  $L_6$  е един от факторите, който оказва значително влияние върху този показател. Прави впечатление, че при опитните проби и за двата асортимента изследвани месни продукти понижаването на  $a_w$ -стойностите е по-ясно изразено още по време на осоляването и началото на процеса зреене. В технологичен аспект тези резултати се намират в добро съответствие с необходимостта от понижаване на водната активност преди започване на зреенето, когато би могло да се развие *Cl. botulinum* в дълбочина на продукта, преди да са проникнали осоляващите инградиенти и да са проявили консервиращото си действие. Използваната стартерна култура, която е доминиращата микрофлора в изследваните сурово-сушени месни продукти, както бе отбелязано вече, води до по-

добряване процеса на подкисляване, до намаляване на хидратационната способност и съответно до отделяне на по-голямо количество свободна вода. Следва да отбележим, че освен с прибавянето на осоляващите инградиенти и бързото обезводняване, по-значителното намаление на водната активност и при двата вида опитни продукти би могло да се обясни и с по-интензивното намаляване на количеството на свободната вода. По всяка вероятност голяма част от тази вода се включва в микробния метаболизъм в резултат на активното развитие на бактериалния *щам*  $L_6$  през целия твърде продължителен период на зреене, което е една от причините за по-бързото понижаване на водната активност в опитните продукти. В процеса на зреене и сушене, освен внесената стартерна култура, върху намаляването на  $a_w$ -стойностите влияние оказва и постоянното намаляване на водното съдържание и повишаването на концентрацията на солта в опитните месни продукти. Считаме, че тези два фактора определят еднакъв характер на изменение на водната активност при опитните и контролните месни продукти от нераздробено месо.

Резултатите от проведеното изследване дават основание да се направи извод, че стартерната култура от *Lactobacillus plantarum* щам *L<sub>6</sub>* съществено допринася за по-бързо понижаване на рН-стойностите и ускорява процесите на влагоотделяне при сурово-сушените продукти от нераздробено месо и достигането на стандартните стойности на физикохимичните показатели – водно съдържание и  $a_w$ . Това дава възможност да се съкрати срокът на зреене и сушене средно със 7 - 9 денонощия при опитните проби спрямо контролните.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Вълкова-Йоргова, К.. Ръководство за упражнения по „Технология на месните продукти”, УХТ – Пловдив, (2000), с. 109.
2. Инджелиева, Д. (2013). Изследване характеристиките на *Lactobacillus plantarum* в стартерни култури за сурово-сушени месни продукти. Автореферат на дисертационен труд за ОНС “Доктор”, УХТ – Пловдив, (2013), с. 51.
3. Инджелиева, Д. Изследване влиянието на стартерна култура от *Lactobacillus plantarum* върху рН и цетовите показатели на сурово-сушени продукти от нераздробено месо. *Академично списание “Индустриални технологии”*, ( 2014 ), т. 1 (1), с. 47.
4. Ammor, S., B. Mayo. Selection criteria for lactic acid bacteria to be used as functional starter cultures in dry sausage production: An update. *Meat Science*, ( 2007 ), vol. 76, p. 138.
5. AOAC. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 11<sup>th</sup> ed., Washington, D. C., (1970), p. 253.
6. Arihara, K. Strategies for designing novel functional meat products. *Meat Science*, (2006 ), vol. 74, p. 219.
7. Aymerich, T., B. Martin, M. Garriga, M. C. Vidal-Carou, S. Bover-Cid and M. Hugas. Safety properties and molecular strain typing of lactic acid bacteria from slightly fermented sausages. *Journal of Applied Microbiology*, ( 2006 ), vol. 100, p. 40.
8. Demeyer, D. I., and L. Stahnke. Quality control of fermented meat products. In *Meat processing: Improving quality*, Camdridge, UK: Woodhead, ( 2002 ), p. 359.
9. Holzapfel, W. H., P. Haberer, R. Geisen, J. Bjorkroth, U. Schillinger. Taxonomy and important features of probiotic microorganisms in food and nutrition. *American Journal for Clinical Nutrition*, (2001) vol. 73 (2), p. 365S.
10. Leroy, F., J. Verluyten, L. Vuyst. Functional meat starter cultures for improved sausage fermentation. *International Journal of Food Microbiology*, (2006), vol. 106, p. 270.
11. Lücke, F. K. Utilization of microbes to process and preserve meat. *Meat Science*, (2000), vol. 56, p. 105.
12. Pennacchia, C., D. Ercolini, G. Blaiotta, O. Pepe, G. Mauriello and F. Villani. Selection of *Lactobacillus* strains from fermented sausages for their potential use as probiotics. *Meat Science*, (2004), vol. 67, p. 309.



## ОЦЕНКА И АНАЛИЗ НА ТЕХНОЛОГИЧНИЯ РИСК В ИНСТАЛАЦИЯ ГАЗООЧИСТКА-2 В „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ” АД БУРГАС ЧРЕЗ МЕТОДА МОЗАР

Петранка Пипева, Сабина Недкова, Пламена Атанасова, Живко Друмев

### ASSESSMENT AND ANALYSIS OF THE TECHNOLOGICAL RISK IN A GAS PURIFICATION PLANT IN LUKOIL NEFTOCHIM REFINERY IN BURGAS USING MOZAR

Petranka Pipeva, Sabina Nedkova, Plamena Atanasova, Jivko Drumev  
E-mail: ppipeva@abv.bg

#### ABSTRACT

*The preservation of human life and health as well as the protection of the environment are the main responsibilities of the society and the state. That is why a matter of great importance for all institutions is both the elimination of any conditions leading to technological risks and to take effective actions for their minimization and management.*

*The aim of the present work is to “scan” the possible risks which may occur in the gas purification plant in the refinery in Burgas and, on their basis, assess and analyze the possible technological risks.*

*Using the MOZAR method, we identified the main risks which may lead to adverse events. We also developed two scenarios which are most likely to happen as well as the fault tree which describes them. The technological risk is quantified and there are technological and organizational barriers developed in order to minimize and manage the technological risk.*

*With the help of the BLEVE and BAKER program products, the losses in case of realization of the possible breakdown scenarios are quantified.*

**Key words:** risk assessment, scenario, barriers, fault tree analyses

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Нарушенията на функционирането на макар и един елемент на системата могат да предизвикват различни по мащаб инциденти, технологични, социални и икономически срывове. Вероятността това да се случи е различна и зависи от достатъчно на брой фактори, някои от които могат да играят превантивна или стабилизираща роля, други могат да подсилват ефекта на грешката. Това означава, че всяка система може да се определи и като рискова в зависимост от всички вътрешни и външни фактори, обуславящи цялостното ѝ функциониране, или може да се каже, че рискът присъства във всички човешки дейности.

За да се ограничат възможните вредни последствия за човека и околната среда, се налага да се изследват всички разумно предвидими обстоятелства, които могат да възникнат по време на нормалната работа на дадена система и в аварийна ситуация. Това означава рискът да може да бъде управляван. Преди да може да бъде управляван, той трябва да бъде добре оценен и анализиран [1].

Настоящата работа представлява един опит да се оцени и анализира технологичният риск в инсталация „Газоочистка-2” (ГО-2) на „Лукойл Нефтохим АД”- Бургас по метода Мозар, насочена в две основни направления:

1. Да се идентифицират всички източници на опасност, водещи до нежелани инциденти в инсталация за почистване на моноетанол-амин (МЕА).

2. Въз основа на разработени сценарии на най-вероятни аварии да бъдат набелязани мерки за управление на технологичния риск.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

При извършване на изследването е използван методът МОЗАР, който по същество е един системен подход при идентифициране, анализ и управление на технологичния риск [3]. За целта инсталацията се разчленява условно на четири подсистеми (ПС), дефинирани по структурен и функционален признак:

**ПС№1:** Тръбопровод + емкости за нереагирал разтвор на МЕА Е301А/1,2+ помпи Н-13,14 + топлообменник Т-303/1,2 ;

**ПС№2:** Тръбопровод + въздушен хладник /ВХ-304/ + воден хладник /Х-305/ + Емкости /Е-301/1,2+ помпи Н 1, 2, 7, 8;

**ПС№3:**

Тръбопровод + колона /К-305А/+ ребойлер Т-304/1,2 + помпи Н-3; Н-4;

**ПС№4:**

Тръбопровод + въздушен хладник кондензатор /ВХК-302 /+ воден хладник кондензатор /ХК-306/ + сепаратор /С-306/.

**Таблица 1.** Мрежа на опасностите в подсистема №1:

Опасност	Нормална дейност	Деградираща дейност	Коментар
A <sub>1</sub>	X	X	Апарат под налягане
A <sub>2</sub>		X	Корозия на тръбопроводи, кранове
A <sub>3</sub>		X	Действия с крановете
A <sub>4</sub>		X	Да се задействат вентилите
A <sub>9</sub>		X	Въртящи се механизми, образуване на тапа, натягаща стените
B <sub>1</sub>		X	Загазоване с нерегенериран разтвор на МЕА
B <sub>2</sub>		X	Образуване на взривна смес-Н <sub>2</sub> ,СН <sub>4</sub> ;Н <sub>2</sub> С с въздуха
B <sub>3</sub>		X	Загазоване с нерегенериран р-р на МЕА
C <sub>1</sub>		X	Късо съединение при работа на помпи
C <sub>2</sub>		X	Статично електричество
D		X	Пожар
G <sub>1</sub>		X	Съзнателни действия при неспазване на инструкциите
G <sub>2</sub>		X	Атентат

**Таблица 2.** Мрежа на нежеланите събития в подсистема №1:

Вид опасност	Източник на опасност	Установяване на нежеланото събитие
A <sub>1</sub>	Взрив, разкъсване	Изхвърляне на пари и течност
A <sub>2</sub>	Отказ на вентил, пропуск на уплътнение, токсичност, пожар	Изхвърляне на пари и течност, летящи парчета
A <sub>3</sub>	Блокиране на клапан, пропуск на уплътнение	Изхвърляне на пари и течност
A <sub>4</sub>	Механична повреда на вентил	Механично нараняване, задиране
A <sub>9</sub>	Въртящи се механизми, образуване на тапа, натягаща стените	Счупване на тръбопровод в резултат на натягане от вътре
B <sub>1</sub>	Загазоване на района	Отравяне
B <sub>2</sub>	Взривоопасна смес	Взрив
B <sub>3</sub>	Токсичност във висока степен	Натравяне
C <sub>1</sub>	Електричество, късо съединение	Пожар
C <sub>2</sub>	Източник на запалване - статично електричество	Пожар
D	Пожар	Взрив, летящи парчета
G <sub>1</sub>	Съзнателни действия при неспазване на инструкциите	Авария с различен мащаб
G <sub>2</sub>	Атентант	Пробив на апарат, срутване, запалване

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

За всяка подсистема ние съставихме мрежа на всички източници на опасност в подсистемите - при нормално функциониране на пилотната инсталация и при деградирала дейност. Опасностите могат да се генерират в самата подсистема или да са свързани с околната среда (гръм, мълния, земетресения, залежаване и др.).

Опасностите могат да бъдат механични, химични, електрически, причинени от пожар, от ел. ток и др. Съставената мрежа за опасностите за ПС №1 е представена на таблица 1.

На базата на мрежата на опасностите съставихме мрежа на нежелателните събития (таблица 2). Като се вземе под внимание тази мрежа и за останалите подсистеми, нежелателните събития за пилотната инсталация са свързани главно с/със:

- изхвърляне на H<sub>2</sub>S и MEA в – атмосферата;
- изгаряне с пара;
- различни видове механични наранявания;
- пожар ;
- взрив;
- отравяне;
- смърт.

Тези въздействия върху човека, околната среда и материалната част не могат да бъдат всеобхватно предвидени в нашето изследване. Ето защо ние отделяме най-представителните аварии, избрани според тяхната тежест и вероятност. Най-тежки са инцидентите с тежест 4 и 5 степен, последиците от които са свързани с пожар, взрив, наранявания, разрушаване на технологичните възли и смърт.

За всяка идентифицирана опасност бяха определени елементите на риска, които тя поражда, обобщени в таблица 3.

Използвана е формула за дефиниране на риска (P) [3]. Това е величина, съставена от произведението на трите параметъра (таблица 3) - вероятност (B), експозиция (E), тежест (T):

$$P = B \times E \times T$$

По отношение на вероятността на аварията, ние използваме съществуващата стълбца, съгласно която събитията се подразделят на: малко възможни (B<sub>1</sub>), възможни в ограничен случай (B<sub>2</sub>), събития с ниска вероятност (B<sub>3</sub>) и събития, които се случват много често (B<sub>4</sub>).

При определяне вероятността за събъждане на дадено събитие ние сме се ръководили от теоретични предпоставки, като бе взет под внимание и опитът на обслужващия персонал. Въз основа на това съставихме мрежа, която включва най-тежките (T<sub>4</sub> и T<sub>5</sub>) и най-вероятните (B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>) аварии, посочени в таблица 4.

**Таблица 3.** Елементи на риска в подсистема №1

№ на опасността	T	B	E	T x B x E	Ниво на риска
A <sub>1</sub>	15	0,5	0,5	3,8	1
A <sub>2</sub>	7	0,5	0,5	1,8	1
A <sub>3</sub>	7	6,0	1,0	42,0	2
A <sub>4</sub>	1	6,0	3,0	18,0	1
A <sub>9</sub>	15	0,5	0,5	3,8	1
B <sub>1</sub>	7	6,0	0,5	21,5	2
B <sub>2</sub>	15	3,0	0,5	22,5	1
B <sub>3</sub>	40	0,5	0,5	10,0	1
C <sub>1</sub>	15	3,0	0,5	22,5	2
C <sub>2</sub>	7	0,5	0,5	1,75	1
D	40	0,5	0,5	10	1
G <sub>1</sub>	15	3,0	0,5	22,5	2
G <sub>2</sub>	40	0,5	0,5	10	1

В мрежата на риска са свързани зависимостите – Тежест/Вероятност за рисковите събития за всяка подсистема. Те са или приемливи, или неприемливи в зависимост от това от коя страна на рисковата линия попадат. Тази линия показва границата между приемливите и неприемливите рискови събития. Тя е определена след проведени разговори с персонала на инсталацията и се нарича линия на договарянето.

**Мрежа на риска в Подсистема №1**

B <sub>4</sub>					
B <sub>3</sub>					
B <sub>2</sub>					
B <sub>1</sub>					
B <sub>0</sub>					
	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>

За пресмятане последиците от реализацията на избраните сценарии е използван софтуер на „Rhone-poulenc industrialisation”- BLEVE и BAKER. С помощта на тези програмни продукти са определени размерът, височината и продължителността на горене

на огненото кълбо при BLEVE; разстоянието, до което се изхвърлят летящите парчета, пораженията върху хората от въздействието на ударната вълна и огненото кълбо. Като входни данни за програмата са въведени масата на течността - 70 000 kg

**Таблица 4.** Мрежа Тежест/Вероятност подсистема №3

Източник на опасност	Установяване на събитието	Тежест /Вероятност
Източник на опасност	Установяване на нежеланото събитие	T <sub>4</sub> / V <sub>1</sub>
Износване на части, пукнатини, разрушителни подпори на абсорбционните колони	Изпускане на амонячни пари и течен полимер	T <sub>3</sub> / V <sub>1</sub>
Блокиране, отказ на крановете	Изпускане на амонячни пари и течен полимер	T <sub>4</sub> / V <sub>1</sub>
Механична повреда	Изпускане на амонячни пари и течен полимер	T <sub>4</sub> / V <sub>1</sub>
Взривоопасна смес	Пожар, взрив, изхвърляне на летящи парчета	T <sub>4</sub> / V <sub>1</sub>
Токсичност	Отравяне	T <sub>3</sub> / V <sub>4</sub>
Източник на запалване	Пожар, взрив	T <sub>3</sub> / V <sub>3</sub>
Лошо свързване, незатегнати кранове	Изпускане на пари, разлив на горещ полимер, изгаряне	T <sub>4</sub> / V <sub>3</sub>
Блокиране на крановете, разрушаване на реактора и буферния съд, скъсване на тръбопровода;	Изпускане на амонячни пари и течен полимер, летящи парчета, отравяне, изгаряне, смърт	T <sub>5</sub> / V <sub>1</sub>

Анализирайки резултатите от таблица 5, се вижда, че по данни на Робъртс всички хора, намиращи се на открито на разстояние 300 m, ще получат значителни изгаряния, а на разстояние 230 m 1 % от намиращите се там хора ще загинат от изгаряне. На 511 m всички хора ще почувстват болка от изгаряне.

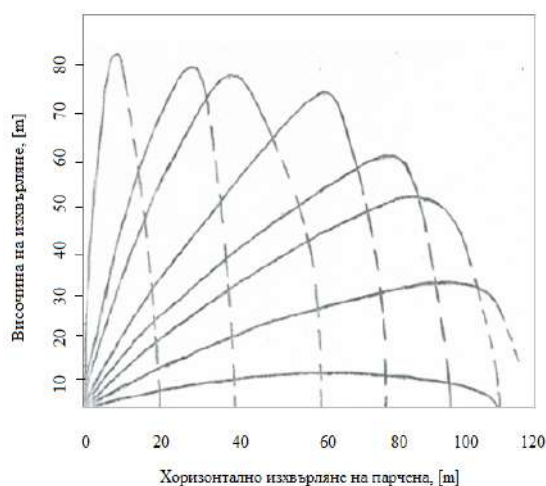
**Таблица 5.** Въздействие на огненото кълбо, отчетено по различни скали

Скала	Rb, m	Hb, m	Tb, s	D%, m	Db, m	Dsd, m
Marshall	90	214	12,4	205,5	269	457
Robersts	95	242	14,7	230	300	511
T.N.O	97	226	12,9	225	294	499,5

В таблицата са използвани следните означения:

- Rb- радиус на огненото кълбо, m;
- Hb- височина на издигане на огненото кълбо, m;
- Tb –продължителност на горене, sec;
- D% -разстояние, до което 1% от хората са мъртви, m;
- Db- разстояние на значителни изгаряния, m;
- Dsd - разстояние на границата на болката, m.

На фигура 1 е представено разстоянието на изхвърляне на парчетата в метри.



**Фиг. 1.** Разстояние, до което ще бъдат изхвърлени парчета с маса 150 kg от инсталация ГО-2 в случай на взрив, m

Видно е, че максималното хоризонтално разстояние, до което ще бъдат изхвърлени парчетата, е около 120 m, а максималното вертикално разстояние е 80 m. Следователно, при реализирането на подобна авария би трябвало да се очакват поражения не само върху инсталация ГО-2, но това би засегнало много сериозно всички съставни части на инсталацията, както и близко намиращата се административна сграда.

Това налага да се набележат мерки за отстраняване на риска от такива нежелателни инциденти, затова са създадени бариери за

отстраняване, минимизиране и управление на риска въз основа на предложения сценарий.

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 (В) на всеки вход. За приложения във вид на Дърво на отказите Сценарий 2 това са:

В1–познаване на розата на ветровете, информация за посока и сила на вятъра;

В2–липса на газоанализатори и сигнализатори за повишено количество на газа на територията на административната сграда; индивидуални газсигнализатори;

В3–избягване на мъртви зони, рентгено-скопски анализ; В4 = В3;

В5–технологичен контрол, сигнализатори при регистриране отклонения в параметрите, защита от външни нападения;

В7–избягване на глухи зони, сигнализатори за промяна на параметрите;

В8–дублиране на данните, чести технически прегледи;

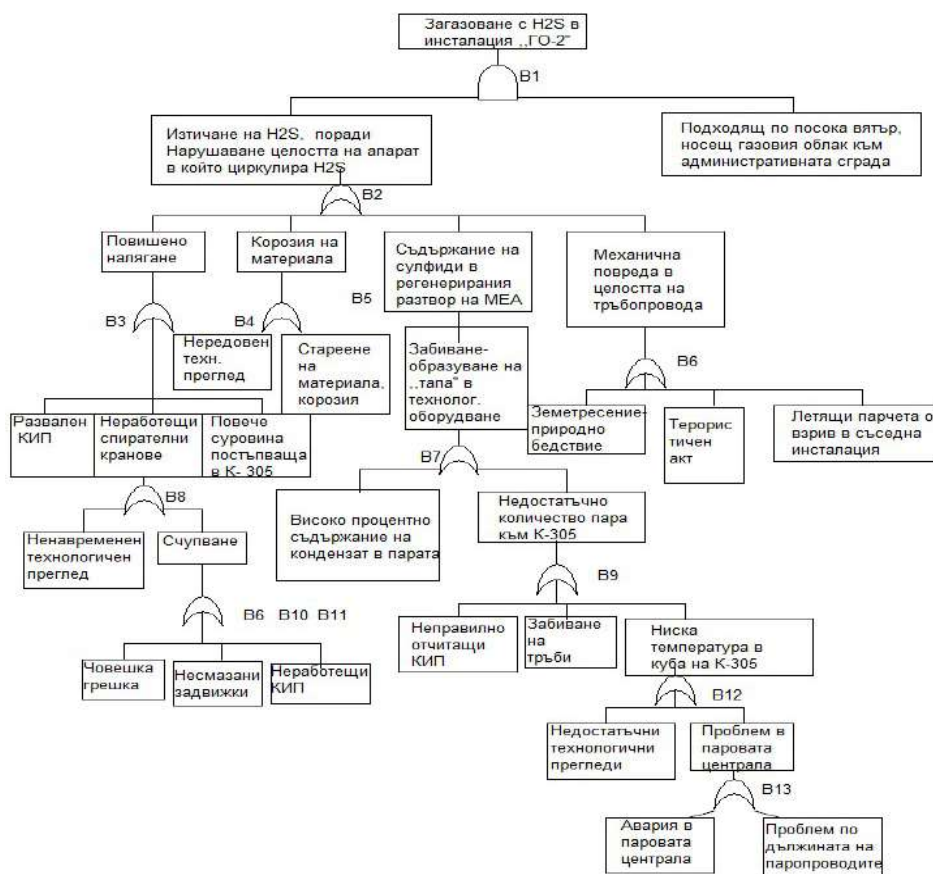
В9–сигнализатори за регистриране на отклонение от допустимото количество пара;

В10–дублиран КИП и дублирана информация;

В11–познаване на процесите, извършващи се в инсталация „ГО-2”

В12–познаване на процеса и възможен контрол на определен период;

В13–сигнализатори, включващи се при промяна на параметрите.



В6– рентгенографски, ултразвуков анализ;

## ИЗВОДИ

Въз основа на направено изследване и анализа на получените резултати могат да бъдат направени следните изводи:

1. Идентифицирани и анализирани са рисковете в инсталацията „ГО-2” чрез системен метод МОЗАР. Доказани са рисковете в четирите подсистеми, а именно рисковете, свързани с корозия, механични напрежения, счупване на носеща колона, които могат да доведат до крупни производствени аварии.

2. Чрез диаграмата „Тежест – Вероятност” е определена неприемлива зона, в която попадат по-голяма част от нежеланите събития. Въз основа на получените резултати са направени предложения за минимизиране и варианти на ограничаване на риска.

3. На базата на избраните сценарии са построени дърветата на отказите (грешките) и са определени технологичните и организационните бариери, водещи до неутрализиране и минимизиране на рискове в инсталация „ГО-2”.

4. Определени са свръхналяганията във фронта на взривната вълна, параметрите на огненото кълбо, както и вероятните разстоя-

ния, до които биха достигнали парчетата от разрушената инсталация.

5. Доказано е, че до 457 m могат да се очакват материални щети и човешки жертви. Разглежданите варианти показват, че административната сграда при реални и екстремни ситуации ще получи пълно разрушение. Поради това се предлагат допълнителни технологични бариери, резервна зала, във от обсега на поражение и др.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Международна агенция по атомна енергия. *Ръководство за класифициране и приоритизиране на риска от големи промишлени аварии* - Междуведомствена програма за оценка и управление на риска за околната среда и човешкото здраве от енергетичните и други промишлени комплекси, 2004.

2. Перийон, П. *Метод за организация, систематизиране и анализ на риска*. Методично ръководство. TEMPUS JEP 02154, 1994.

3. Цанев, Ил. *Ръководство за управление и оценка на риска при работа*, С., Ескарго-90, 2000.

**РАЗРАБОТВАНЕ НА КОНТУР ЗА РЕГУЛИРАНЕ НА ЕЛЕКТРОМАГНИТНИЯ  
МОМЕНТ НА АСИНХРОНЕН ДВИГАТЕЛ В СИСТЕМА ЗА УПРАВЛЕНИЕ ПО  
ВЕКТОРА НА ГЛАВНОТО ПОТОКОСЦЕПЛЕНИЕ НА ДВИГАТЕЛЯ**

Кремена Димитрова, Пенчо Георгиев

**DEVELOPING A CONTROL LOOP FOR ELECTROMAGNETIC TORQUE OF  
ASYNCHRONOUS MOTORS IN A CONTROL SYSTEM BASED ON THE VECTOR OF  
THE MAIN STREAM TRACTION OF THE MOTOR**

Kremena Dimitrova, Pencho Georgiev  
*E-mail: kr7emena@abv.bg*

**ABSTRACT**

*This article proposes an improved solution to the structural design of a control loop for the electromagnetic torque of asynchronous motors. This is due to the proposed new recordings of the transfer function of the dynamic elements participating in the structure. An important fact is that such input signals are used that are proportional to the modulus of the mainstream traction. The latter depends on the inductance of the loop, as well as on the constituents of stator and rotor components. Another important point is the proposed filter in the compensation chain ensuring a new recording of the transfer function. In this article a new structural design of a control loop for rotational speed which uses a PI-regulator in order to satisfy the conditions for technical optimum is also proposed. For the above an appropriate correction of the value of the mainstream traction modulus is envisaged and applied.*

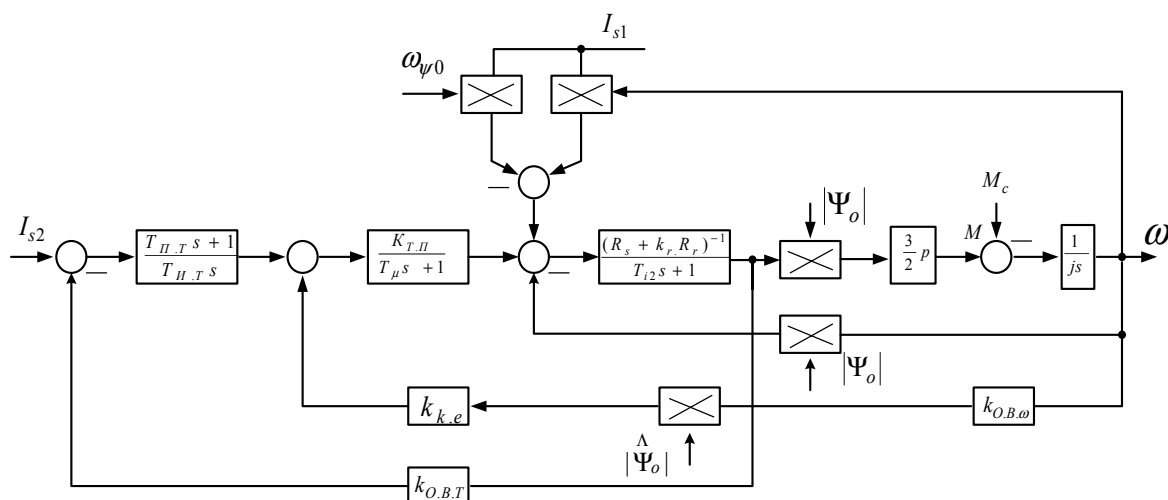
**Key words:** *mainstream traction modulus, components of stator and rotor currents, transfer function, technical optimum, compensation filter.*

**ВЪВЕДЕНИЕ**

Известно е, че системите за векторно управление успешно се прилагат в различни производствени механизми, създаващи определен вид статичен момент. Не само големината му, но и неговият характер за изменение е задължително да се отчитат при разработване на контур за регулиране на

електромагнитния момент на асинхронен двигател (АД). Това се постига при предлаганата структурна схема, представена на фиг.1.

От структурната схема се вижда, че преобладаващата част от съставните блокове в динамично отношение имат предавателна функция на апериодично звено. За тяхното влияние са въведени и определени по стойност коефициенти на обратните връзки по



Фиг.1. Структурна схема на контур за управление на електромагнитния момент на двигателя

ток и скорост. Като входни сигнали за някои от умножаващите блокове се използват такива, които са пропорционални на модула на главното потокосцепление  $|\dot{\psi}_0|$ , което зависи както от индуктивността на контура, така също и от съставящите на статорната и роторната компоненти, т.е.

$$|\dot{\psi}_0| = L_m (I_{s1} + I_{r1}) \quad (1)$$

Тъй като

$$I_{s1} = \frac{L_{\sigma r}}{R_r} (\omega_{\psi 0} - p\omega) I_{s2} + \frac{|\dot{\psi}_0|}{L_m}, \text{ то тогава} \quad (2)$$

$$I_{r1} = -\frac{L_{\sigma r}}{R_r} (\omega_{\psi 0} - p\omega) I_{s2}. \quad (3)$$

След съответни преобразувания крайният запис на тази компонента е:

$$I_{r1} = -\frac{|\dot{\psi}_0|}{2L_{\sigma r}} + \sqrt{\frac{|\dot{\psi}_0|^2}{(2L_{\sigma r})^2} - I_{s2}^2}. \quad (4)$$

Тъй като съставлящата на статорния ток  $I_{s1}$  в процеса на работа на системата непрекъснато се променя, дори и при постоянен модул на главното потокосцепление, това съществено отличава асинхронния двигател от постояннотоковия. При последния, както е известно, възбудителният ток обикновено е постоянен по големината.

Ако в структурната схема от фиг.1 приложим в контура за управление на съставлящата  $I_{s2}$  ПИ-регулатор и едновременно и

пряка компенсация на е.д.н., получаваме следната предавателна функция:

$$W_{P.T}(s) = (T_{П.Т} s + 1) / (T_{ИТ} s) \quad (5)$$

При  $T_{П.Т} = T_{i2}$ ,  $T_{i2} = L'_s / (R_s + k_r R_r)$  и

$$T_{ИТ} = 2T_{\mu} (k_{ПП} k_{О.В.Т}) / (R_s + k_r R_r)$$

Контурът ще бъде настроен в съответствие с условията за технически оптимум.

Пряката компенсация на е.д.н. на въртене понижава влиянието на вътрешните връзки на двигателя в съответствие с предавателната функция:

$$\frac{\delta(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)}{(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)} = -\frac{T_{\mu} s}{T_{\mu} s + 1} \quad (6)$$

където  $k_{кЕ} = 1/k_{Т.П}$

Прилагането на филтър във веригата за компенсация:

$$W_{\Phi,кЕ}(s) = (2T_{\mu} s + 1) / (T_{\mu} s + 1), \quad (7)$$

позволява да се получи предавателна функция от вида:

$$\frac{\delta(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)}{(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)} = \frac{T_{\mu}^2 s^2}{(T_{\mu} s + 1)^2} \quad (8)$$

Влиянието на е.д.н. на въртене, съотнесено към изходните сигнали на контура за управление на съставлящата  $I_{s2}$ , определя следната функция:

$$\frac{\delta I_{s2}(s)}{(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)} = \frac{2T_{\mu}^3 s^3 [(T_{\mu} + \Delta T_{\mu}) s + 1] (R_s + k_r R_r)^{-1}}{[2(T_{\mu} + \Delta T_{\mu})^2 s^2 + 2(T_{\mu} + \Delta T_{\mu}) s + 1] (T_{i2} s + 1) (T_{\mu} s + 1)} \quad (9)$$



Ако дрейфът  $\Delta T_\mu = 0$ , то:

$$\frac{\delta I_{s2}(s)}{(p\omega|\dot{\psi}_0|)(s)} = \frac{2T_\mu^3 s^3 (R_s + k_r R_r)^{-1}}{(2T_\mu^2 s^2 + 2T_\mu s + 1)(T_{i2} s + 1)} \quad (10)$$

Вижда се, че максималното усилие се оказва при честоти, по-големи от  $(2T_\mu)^{-1}$ .

Очевидно, при точно известни параметри на двигателя и на преобразувателя, се предоставя практическа възможност за подтискане на влиянието на електродвижещото напрежение (е.д.н.) на въртене.

Контурът за управление на ъгловата скорост на ротора при настроен контур за съставящата на тока  $I_{s2}$  може да бъде настроен по условията за технически оптимум с помощта на пропорционален регулатор и по условията за симетричен оптимум с помощта на ПИ-регулатор на скорост. На фиг.2 е представена структурната схема на контур за управление на ъгловата скорост на асинхронен двигател с ПИ-регулатор. Вижда се, че в системата е приложена корекция на стойността на модула на главното потокосцепление. Очевидно е, че максималният начален момент съответства на максимално допустимата стойност на насищане на модула на главното потокосцепление. Тъй като корекцията се осъществява с помощта на блок за деление, то

електрозадвижването е необходимо да се включи в следната последователност:

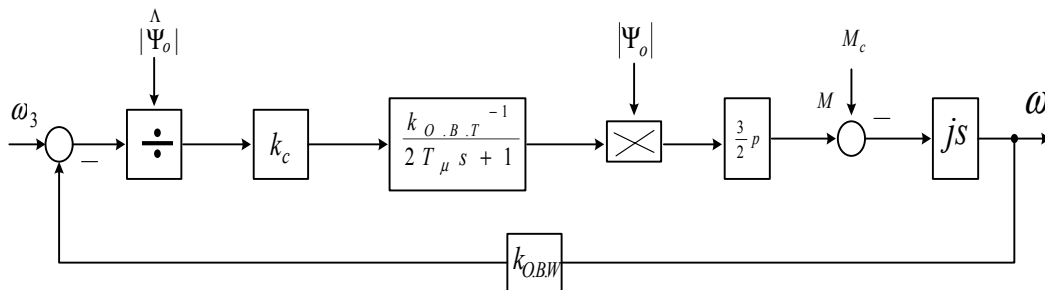
- входният сигнал  $\omega_3 = 0$ , тогава се включва каналът за управление на модула на потокосцеплението;

- след установяване на  $|\dot{\psi}_0| = |\dot{\psi}_0|_3$  се изпълнява програмата за управление на скоростта.

Именно тази последователност на включването открива възможност за използване на стандартни блокове за деление.

## ИЗВОДИ

Изнесеното до тук представлява добра теоретична основа за бъдещи разработки и изследвания на функционалните зависимости между основните параметри на системата за управление на асинхронен трифазен електродвигател. На тази база се очаква да се проведе изследване на поведението на вариантното решение на система за векторно управление, задвижваща конкретен производствен механизъм както с постоянно, така и с променливо статично натоварване. От друга страна, тя ще определи и зависимостта на вида на статичното натоварване от скоростта или изминатия път.



Фиг. 2. Структурна схема на контур за управление на скоростта на асинхронен двигател

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков, В., И. Столяров, В. Датрау. Асинхронные электроприводы с векторным управлением. Энергоатомиздат, 1987.
2. Столяров И., А. Емельянов, Г. Синельников, Н. Литвинов. Устройства для определения координат асинхронного двигателя. Авторское свидетельство СССР N<sup>0</sup>1283926, Н 02 Р 5/402, 1987.

3. Алексеев В., В. Датрау, В. Рудаков, Т. Россо, В. Черкасов. Электропривод с векторным управлением. Авторское свидетельство СССР N01443112, Н 02 Р 5/408, 1988.

4. Blaschke F. Das Prinzip der Feldorientierung die Grundlage für die Transvektor – Regelung von Drehfeldmaschinen. "Siemens Zeitschrift", 1971, N<sup>0</sup> 45, Н.10.

## ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧЕСКИ МОДУЛ НА ПЕЛТИЕ

Анатолий Александров, Ивайло Беловски

### EXAMINATION OF THERMOELECTRIC PELTIER MODULE

Anatoliy Aleksandrov, Ivaylo Belovski  
E-mail: ivbel@abv.bg

#### ABSTRACT

*The limited information about the design parameters and characteristics of thermoelectric modules makes it necessary to examine their basic and most important static characteristics and parameters needed in the design and manufacture of thermal cooling devices. The purpose of this article is to develop and study a thermoelectric battery (TEB) based on thermoelectric module.*

**Key words:** thermoelectric modules, Peltier module, cooling devices

#### ВЪВЕДЕНИЕ

Термоелектрическото охлаждане на основата на ефекта на Пелтие намира широко приложение през последните години. 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 неоспорими 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 400 W и др. [5].

Всички тези предимства обуславят широкото приложение на термоелектрическите охлаждащи модули. Те се използват в свръхвисокочестотната и инфрачервената техника, медицината, електрониката, биологията и в много други области на науката и техниката. Освен всичко останало, модулите на Пелтие могат да се използват и за загряване на затворен обем [1, 2].

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. Получените резултати от изследването могат да се използват както за избор на оптимален постоянен ток режим на работа, така и за създаване на модел във вид на еквивалентна схема.

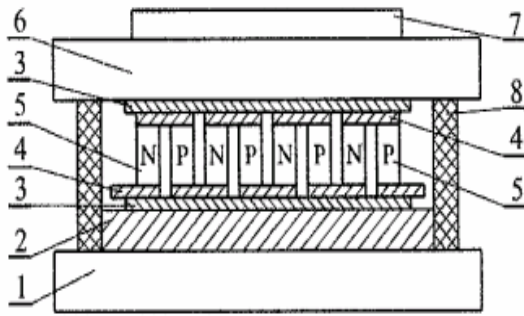
Цел на настоящата разработка е да се създаде ефективна термоелектрическа батерия (ТЕБ) на базата на термоелектрически модул на Пелтие и да се проведат експериментални изследвания на преобразователните характеристики и поведение на ТЕБ в реална термоохладителна система с оглед приложението ѝ в инженерната практика.

#### ЕКСПЕРИМЕНТ

Експериментът е проведен с помощта на термоелектрическа хладилно-отоплителна система, осигуряваща необходимата термостабилизация. Тя се състои от ТЕБ и термостатиран съд, изграден от двойни стени, между които е вграден термоизолационен слой. В съда липсва вентилация и се разчита единствено на естествената конвекция.

Основен възел на термоелектрическата хладилно-отоплителна система е термоелектрическата батерия, в която е вграден термоелектрически модул на Пелтие (фиг. 1).

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



Фиг.1. 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 топлопроводът 2. Той се монтира към студената страна на модула на Пелтие поради по-малката плътност на топлинния поток. Теплоизолационният слой 8 служи за намаляване на топлообмена между горещия и студения радиатор на ТЕБ.

ТЕМ на Пелтие е изграден от множество елементи на Пелтие, свързани електрически последователно и паралелно топлинно. Те са монтирани между две успоредни керамични плочи 3 с висока топлопроводимост. Самият елемент на Пелтие (най-малката градивна част на ТЕМ на Пелтие) се състои от P и N полупроводници 5 с правоъгълна или цилиндрична форма, свързани с метален контакт 4. Действието му се основава на ефекта на Пелтие, който се дължи на 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 [3, 4].

Анализът на зонната диаграма на контакта полупроводник N тип – метал – полупроводник P тип показва, че електроните поглъщат енергия (в случая топлинна) 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. На тези процеси се дължи и практическото приложение на ТЕМ на Пелтие – при пропускане на електрически ток едната му страна се загрява до температура  $T_G$ , а другата се охлажда до температура  $T_{CT}$ . Възниква температурна разлика

$$\Delta T = T_G - T_{CT}.$$

Количеството на погълнатата от студения край топлина  $Q$ , която може да се отнеме от изолиран затворен обем, е пропорционално на големината на тока  $I$  и се определя от зависимостта [1]:

$$Q = 2N \left( \alpha I T_{CT} - \frac{I^2 \rho}{2G} - \lambda \Delta T G \right) \quad (1),$$

където:  $N$  - брой на термоелементите в модула;

$\alpha$  - коефициент на Зеебек;

$\rho$  - специфично съпротивление на материала;

$\lambda$  - коефициент на топлопроводност на материала;

$$G = \frac{S}{H} = \frac{LB}{H} \quad \text{- геометричен фактор,}$$

определен като съотношение между площта на сечението  $S$  и височината  $H$  на стълбчетата на термоелемента ( $L$  и  $B$  са съответно дължина и широчина на термоелемента).

От уравнение (1) следва, че за оценка на топлинния баланс на ТЕМ се отчитат едновременно действието на ефекта на Пелтие, на ефекта на Джаул (отделената топлина в обема вследствие на протичането на ток през веригата) и пренасянето на количеството топлина от топлия към студения край, обусловено от топлопроводността на полупроводниковите елементи. Следователно, температурната разлика  $\Delta T$  зависи от протичащия през елемента ток и конструктивните параметри на ТЕМ, като нараства дотогава, докато хладопроизводителността, дължаща се на ефекта на Пелтие, се уравни от топлината на Джаул и обратния температурен поток.

Конструктивно-технологичните параметри на ТЕМ и константите  $\alpha$ ,  $\lambda$  и  $\rho$  се изменят в широки граници и оказват съществено влияние върху хладопроизводителността. Работата на ТЕМ на Пелтие като охлаждащ елемент зависи до голяма степен от термоелектрическата ефективност на материалите и температурната разлика  $\Delta T$  в двата края на ТЕМ. Ето защо при проектирането на термоохладителна система на базата на ТЕМ на Пелтие е необходимо да се изследват експериментално преобразователните характеристики на ТЕБ.

По време на експеримента са изследвани статичните входна и преобразователна характеристики на синтезираната ТЕБ на основата

на ТЕМ на Пелтие TEC1-12704T125, производство на фирмата Beijing Huimaо Cooling Equipment, Китай. Проведени са изследвания

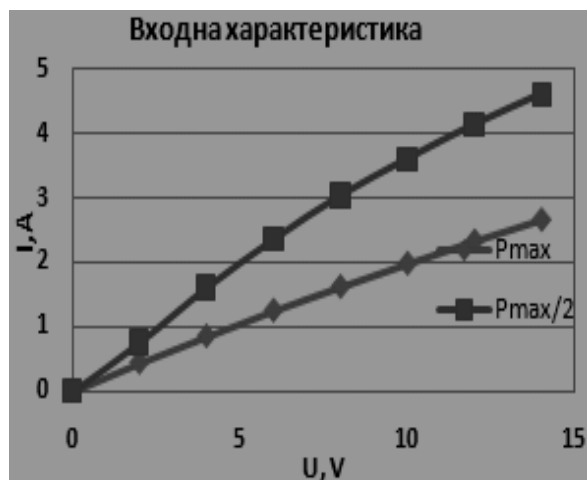
при максимална мощност  $P_{max}$  и при  $P_{max}/2$ . Каталожните данни на елемента са представени в таблица 1 [5].

**Таблица 1.** Каталожни данни на елемент TEC1-12704T125

ТИП	Брой елементи	$U_{max}$ (V)	$I_{max}$ (A)	$\Delta T_{max(C)}$	$Q_{max}$ (W)	LxBxH (mm)	R ( $\Omega$ )
TEC1-12704T125	127	15,2	4	67	40,1	40×40×4,6	3,12

## РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

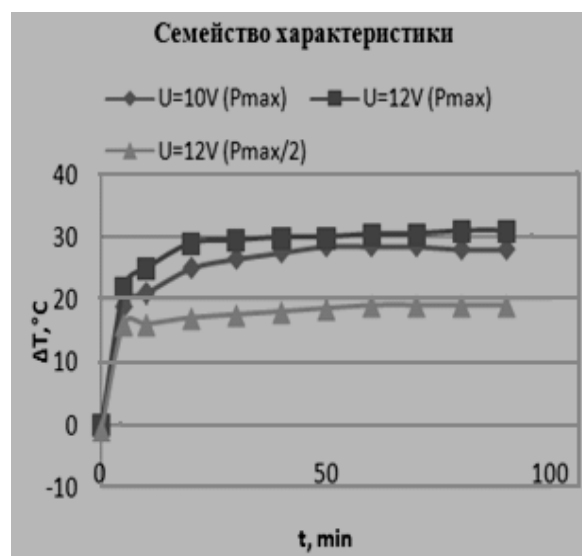
Входната характеристика  $I = f(U)$  (фиг. 2) показва зависимостта на тока  $I$  през ТЕМ на Пелтие във функция от приложеното напрежение  $U$ . Тази характеристика е основна и служи за определянето на постоянно-токовия режим на термобатерията. Характеристиката е почти линейна и от нея е определено статичното съпротивление на ТЕМ на Пелтие, което се променя с нарастването на тока в границите от 5,20  $\Omega$  до 5,89  $\Omega$ .



**Фиг. 2.** Входна характеристика  $I = f(U)$

Преобразувателните характеристики  $\Delta T = f(t)$  при различни захранващи напрежения са показани на фиг. 3, като  $\Delta T$  е разликата между температурата на горещия и студения край. 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  $\Delta T$  се получава при по-високото захранващо напрежение ( $U = 12V$ ) и при

включени 127 елемента на Пелтие, т.е. при максимална мощност  $P_{max}$ .

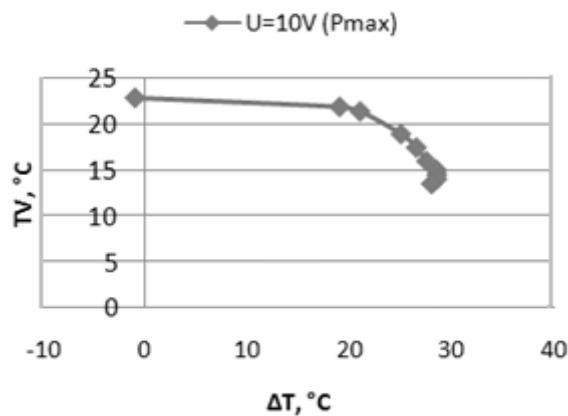


**Фиг. 3.** Семейство преобразувателни характеристики  $\Delta T = f(t)$

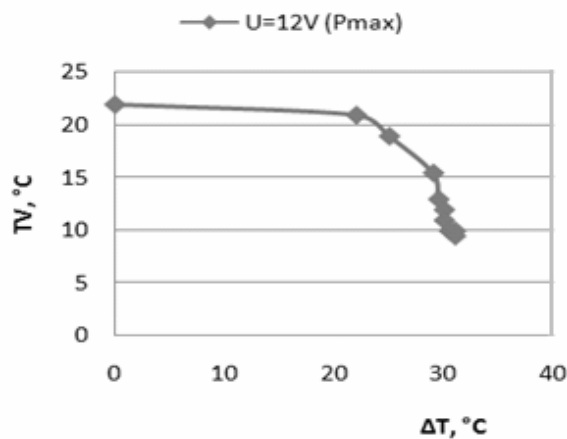
По време на експеримента, паралелно с измерване на температурата на горещия и студения радиатор на ТЕБ, е измерена и температурата в изолирания затворен обем. На фиг. 4, 5 и 6 са показани графичните зависимости  $T_v = f(\Delta T)$  на температурата в обема  $T_v$  от температурната разлика  $\Delta T$  при  $U = const$ .

От получените експериментални резултати могат да се направят следните изводи:

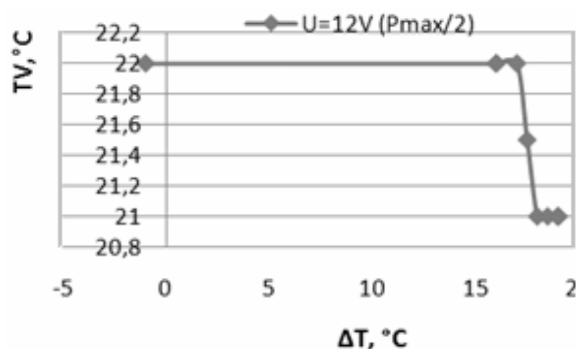
1. С увеличаването на захранващото напрежение се постига по-голяма температурна разлика  $\Delta T$  между топлата и студената страна на ТЕБ (при  $U=12V(P_{max})$ ) -  $\Delta T = 31^\circ C$
2. При работа на ТЕБ в режим на максимална мощност  $P_{max}$  се постига и максимална температурна разлика  $\Delta T$ ;



Фиг. 4. Зависимост на температурата в обема  $T_V$  от температурната разлика  $\Delta T$  -  $T_V = f(\Delta T)$  при  $U = 10V(P_{\max})$



Фиг. 5. Зависимост на температурата в обема  $T_V$  от температурната разлика  $\Delta T$  -  $T_V = f(\Delta T)$  при  $U = 12V(P_{\max})$



Фиг. 6. Зависимост на температурата в обема  $T_V$  от температурната разлика  $\Delta T$  -  $T_V = f(\Delta T)$  при  $U = 12V(P_{\max} / 2)$

3. Температурната разлика  $\Delta T$  оказва пряко въздействие върху температурата в обема  $T_V$ . От графиките се вижда, че при максимална стойност на  $\Delta T = 31^\circ C$

( $U = 12V(P_{\max})$ ) се достига и минималната температура в обема  $T_V = 9,5^\circ C$ .

4. При работа на ТЕБ с мощност  $P_{\max} / 2$  и при номинално захранващо напрежение  $U = 12V$  температурата в изследвания обем почти не се променя и за целия период на изследването (в продължение на 90 min.) намалява само с един градус по Целзий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получените експериментални резултати показват, че изследваните ТЕМ на Пелтие са подходящи за термостатиране на сравнително малки обеми. Фактът, че елементите на Пелтие се изготвят от поликристален силиций с по-ниска чистота, отколкото при производството на силициевы полупроводникови елементи, определя голямата перспективност на тази елементна база, както и необходимостта от задълбочаване на нейното изследване с оглед широкото ѝ прилагане в инженерната практика.

Обект на бъдещо изследване е синтезиран на ТЕБ с повече от един ТЕМ на Пелтие. Това би създавало предпоставки за повишаване на хладопроизводителността както в по-малки, така и в по-големи изолирани обеми.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ильярский, О.И., Х.П. Удалов. *Термоэлектрические элементы*. Москва, Энергия, 1970.
2. Saengchandr, B., N. V Afzulpurkar, "A Novel Approach for Cooling Electronics Using a Combined Heat Pipe and Thermoelectric Module", American J. of Engineering and Applied Sciences 2 (4): 603-610, 2009
3. Александров, А. *Полупроводникови елементи и интегрални схеми*. ЕКС-ПРЕС-Габрово, 2012.
4. Бахчеджиев, Х., Т. Чолаков, М. Нешев, Л. Бедикян. *Термоелектрически хладилно-отоплителни системи*. Ботевград, 1998, 188-193.
5. Standard Common Thermoelectric Cooling Module, 13.04.2014 -<http://www.huimao.com>

## МОДЕЛИРАНЕ ПРОЦЕСА НА ПОЛУЧАВАНЕ НА КОД НА ХЕМИНГ С ОБОБЩЕНА МРЕЖА

Лилия Станева, Ивелина Вардева, Цветослав Цанков

## MODELLING THE PROCESS FOR OBTAINING HAMMING CODE BY GENERALISED NETS

Liliya Staneva, Ivelina Vardeva, Tsvetoslav Tsankov  
E-mail: [anestieva@mail.bg](mailto:anestieva@mail.bg), [ivardeva@gmail.com](mailto:ivardeva@gmail.com), [cecko@shu-bg.net](mailto:cecko@shu-bg.net)

### ABSTRACT

*Codes originated in ancient times. Every language has a complex coding system, comprising its core alphabet, words, and grammar. The language allows to transfer information quickly and securely with a sufficient degree of accuracy in any surrounding environment. The paper regarding Hamming code is designed to correct random errors in the communication channel with noise modeled by generalized nets.*

**Key words:** modeling, generalized nets, algorithm, Hamming code, designed for correction of random errors

### ВЪВЕДЕНИЕ

Математическият апарат на крайните алгебрични полета се оформя като относително самостоятелна научна дисциплина през 20-те и 30-те години на 20-ти век в резултат на радикално преустройство, което превръща алгебрата в теоретико-множествена, аксиоматична наука с основен предмет алгебричните операции, извършвани над елементи с произволна природа.

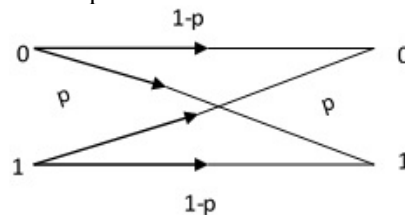
Възможностите на математическия апарат на крайните алгебрични полета за дълбоко, съдържателно и високоефективно изследване на широк кръг от задачи в теорията на комуникационните системи и на радиолокацията в частност са оценени в края на 50-те години на 20-ти век в резултат на успешното решаване на следните два изключително важни проблема. Първият от тях е проблемът за синтезирането на кодове на Хеминг, поправящи две и повече грешки. Както е известно, кодовете на Хеминг, откриващи и поправящи една грешка, са предложени през 1942 г. в доклад, който е бил засекретен до 1949 г. В периода 1949 г. – 1959 г. най-изявените световни теоретици в областта на комуникационните системи хвърлят огромни усилия, за да открият метод за синтез на кодове на Хеминг, откриващи и

поправящи две грешки. Техните усилия се увенчават с успех едва през 1959 г., когато Боуз и Чоудхури решават проблема. Независимо от тях, през 1960 г. Хоквингем получава аналогични резултати.

### ИЗЛОЖЕНИЕ

Кодовете са измислени, за да могат да се поправят грешки в канала за връзка с шум [1]. Предполага се, че съществува телеграфна линия между София и Бургас, по която може да се изпратят 0 и 1. При изпратена 0 се приема в другата страна също 0, но понякога може да се приеме 1 или 1 да се приеме като 0. Приема се, че средно при всеки 100 символа съществува грешка. Това означава, че за всеки символ има вероятност при предаване в кана-

ла да се получи грешка  $p = \frac{1}{100}$ . Описаният модел се нарича двоичен симетричен канал и е показан на фиг. 1.



Фиг.1. Двоичен симетричен канал с вероятна грешка  $p$

Едни от най-простите блокови кодове и методи за декодиране са кодовете на Хеминг, които са описани много подробно в [2]. Характерно за тях е, че те съдържат четен брой единици в кодовата комбинация. Проверката за верността на получената дума се извършва чрез сумиране по модул 2. Разредите в двоичните комбинации са разделени на информационни и коригиращи. Целта на тази статия е да предложи модел с обобщени мрежи за създаване на код на Хеминг. Както се вижда, те притежават много слаби коригиращи способности, което практически го прави неефективен. Въпреки всичко описаният модел предлага един алгоритъм за откриване и поправяне на единична грешка в предадена от предавателя дума, независимо от нейния размер [3], [4].

**Пример:** Информационната кодова комбинация 1011 е кодирана чрез седемелементен код на Хеминг. Да се провери кодирането и декодирането за допусната грешка при приемане.

Тъй като имаме кодиране със седемелементен код, се преобразуват индексите на  $x$  от арабски цифри в двоичен код.

$x_1 - 1 - 001; x_2 - 2 - 010; x_3 - 3 - 011;$   
 $x_4 - 4 - 100; x_5 - 5 - 101; x_6 - 6 - 110;$   
 $x_7 - 7 - 111$

След като представим разрядите в двоичен код, се съставят уравнения на коригиращите битове, както следва

1. Описват се всички разряди, които съдържат в най-младшата си част лог. 1 – това са:

$$x_1 + x_3 + x_5 + x_6 \equiv 0(\text{mod}2) \quad (1)$$

2. Описва се второто уравнение, като този път се вземат лог. 1 в средата – това са:

$$x_2 + x_3 + x_6 + x_7 \equiv 0(\text{mod}2) \quad (2)$$

3. Описва се третото уравнение, като се вземат най-старшите разряди на двоичния код:

$$x_4 + x_5 + x_6 + x_7 \equiv 0(\text{mod}2) \quad (3)$$

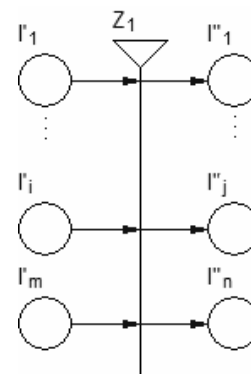
Новополучената система (4) от уравнения (1), (2), (3) е системата за проверка на грешки при предаване, като посочва мястото на грешно прочетения бит.

$$\begin{cases} x_1 + x_3 + x_5 + x_6 \equiv 0(\text{mod}2) \\ x_2 + x_3 + x_6 + x_7 \equiv 0(\text{mod}2) \\ x_4 + x_5 + x_6 + x_7 \equiv 0(\text{mod}2) \end{cases} \quad (4)$$

## ОПИСАНИЕ НА ПРОБЛЕМАТИКАТА НА БАЗА СРЕДСТВАТА НА ОБОБЩЕНИТЕ МРЕЖИ

Обобщените мрежи, използвани за формално описание на алгоритъма, са една техника за формално описание на процеси, използвайки висока степен на абстрактност и интуитивност. Такъв подход позволява да се изключи двузначността в семантиката на отделните инстанции, представляващи отделни семантични единици в представения модел. Резултатът на този тип моделиране е генериране на абстрактна обобщена мрежа, предоставяща възможност за безпрепятствено имплементиране в програмни среди. В представения случай не се взема под внимание средата на изпълнение на самата инстанция. По този начин всички аспекти, различни от функционалните, не се включват в моделирането.

Концепцията на ОМ, е описана в [3, 4]. ОМ се състои от преходи. Графично преходът в се представя като съвкупност от два елемента:  $\bigcirc$  и  $\nabla$  (Фиг. 2.).



**Фиг. 2.:** Графично представяне на прехода  $Z$  в ОМ

Всеки преход в ОМ има поне една входна и поне една изходна позиция. Графичното означение на позициите е кръгче ( $\bigcirc$ ). В позицията може да влиза не повече от една дъга и също от позицията може да излиза не повече от една дъга. Позиция, от която излиза дъга, е входна за прехода, а позиция, в която влиза дъга, е изходна за прехода.

Всеки преход може да има  $m$  входни и  $n$  изходни позиции, където  $m \geq 1$  и  $n \geq 1$ . На фиг.2 входните позиции за прехода  $Z$  са означени с  $l'_1, \dots, l'_i, \dots, l'_m$ , а изходните – с  $l''_1, \dots, l''_j, \dots$

$l_n''$ . Входна позиция, в която не влиза дъга, се нарича вход на мрежата, а изходна позиция, от която не излиза дъга – изход на мрежата. В позициите в мрежата може да има ядра, които се придвижват от входните към изходните позиции на преходите. Когато във входните позиции има достатъчен брой ядра и настъпи определеният за прехода момент от време, ядрата от входните позиции придобиват възможност да се придвижат до изходните позиции. Този процес на преминаване на ядрата от входните в изходните позиции на прехода се нарича активиране на прехода. В началото ядрата, които постъпват в мрежата през входните ѝ позиции, имат т.нар. начални характеристики. При всяко преминаване през преход в мрежата те получават нови характеристики и така всяко ядро в мрежата е уникално и има своя история. Всяка позиция има свой капацитет.

С всеки преход е свързана индексирана матрица, която се нарича условие на прехода и се означава със символа  $\nabla$ . Тя съдържа толкова реда, колкото са входните позиции на съответния преход, и толкова колони, колкото са изходните му позиции. За прехода  $Z$  от фиг.2. индексираната матрица е с размерност  $m \times n$ . Елементите ѝ са предикати, които имат логически стойности („вярно” или „невярно”). Така всяка входна и изходна позиция са свързани с предикат. Ако предикатът има вярна стойност (“true”), ядрата, които се на-

мират в съответната входна за прехода позиция, могат да се придвижат до съответната му изходна. Ако предикатът има невярна стойност (“false”), ядрата остават във входната позиция.

### ОБОБЩЕНО МРЕЖОВИ МОДЕЛ

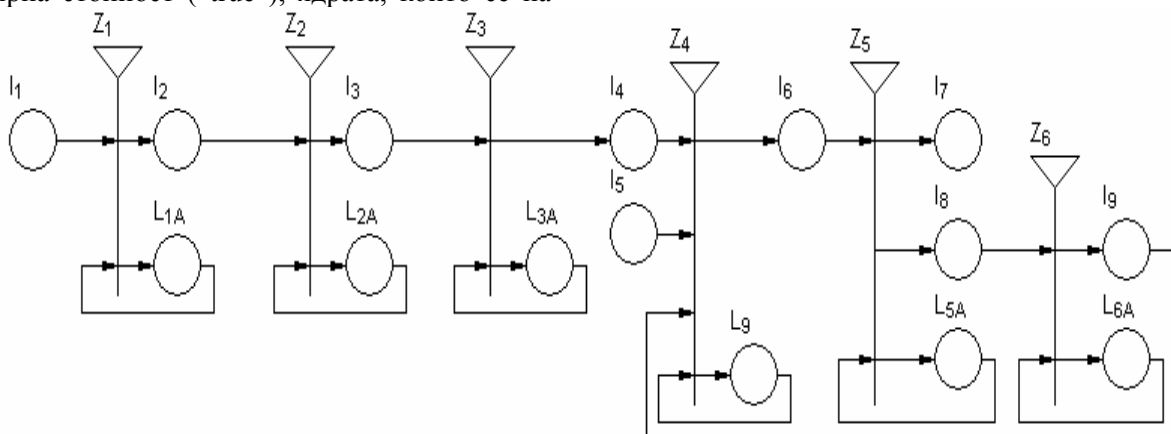
Разработен е обобщен мрежови модел (фиг. 3) с въведено множество от преходи  $A$ , които:  $A = \{Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6\}$ , където преходите описват следните процеси:

- $Z_1$  = “Проверка за наличност на код с дължина  $N$ ”;
- $Z_2$  = “Преобразуване на индексите на кода от  $B_{10}$  към  $B_2$ ”;
- $Z_3$  = “Съставяне на уравнения за коригиращите битове”;
- $Z_4$  = “Проверка за възникнала грешка при предаване”;
- $Z_5$  = “Анализ на получените данни”;
- $Z_6$  = “Отстраняване на грешката от предаване”.

Преходите имат следното описание:

$$Z_1 = \langle \{l_1, L_{1A}\}, \{l_2, L_{1A}\}, R_1, M_1, \vee(l_1, L_{1A}) \rangle$$

$$R_1 = \begin{array}{c|cc} & l_2 & L_{1A} \\ \hline l_1 & false & true \\ L_{1A} & W_{1A,2} & true \end{array}$$



Фиг. 3. Обобщен мрежови модел на процеса за получаване на код на Хеминг

$W_{1A,2}$  = “наличен е код с определена брой елементи”.

Входящото ядро от позиция  $l_1$  постъпва в  $L_{1A}$ ; след прехода ядрото, излизашо от позицията  $L_{1A}$ , има текуща характеристика - „оп-

ределен брой информационни и контролни бита”

$$Z_2 = \langle \{l_2, L_{2A}\}, \{l_3, L_{2A}\}, R_2, M_2, \vee(l_2, L_{2A}) \rangle$$



$$R_2 = \begin{array}{c|cc} & l_3 & L_{2A} \\ l_2 & false & true \\ L_{2A} & W_{2A,3} & true \end{array}$$

$W_{2A,3}$  = “наличен е двоичен код”.

Входящото ядро от позиция  $l_2$  постъпва в позиция  $L_{2A}$ . Ядрото  $l_3$ , излизашо от позиция  $L_{2A}$ , е с текуща характеристика „разряди в двоичен код”.

$Z_3 = \langle \{l_3, L_{3A}\}, \{l_4, L_{3A}\}, R_3, M_3, \vee(l_3, L_{3A}) \rangle$

$$R_3 = \begin{array}{c|cc} & l_4 & L_{3A} \\ l_3 & false & true \\ L_{3A} & W_{3A,4} & true \end{array}$$

$W_{3A,4}$  = “налично е ядро  $l_3$  за съставяне на уравнения на коригиращите битове”.

Входящото ядро от позиция  $l_3$  постъпва в позиция  $L_{3A}$ . Ядрото  $l_4$ , излизашо от позицията  $L_{3A}$ , е с текуща характеристика „уравнения на коригиращите битове”

$Z_4 = \langle \{l_4, l_5, L_{4A}\}, \{l_6, L_{4A}\}, R_4, M_4, \vee(l_4, L_{4A}) \rangle$

$$R_4 = \begin{array}{c|cc} & l_6 & L_{4A} \\ l_4 & false & true \\ l_5 & false & true \\ L_{4A} & W_{4A,6} & true \end{array}$$

$W_{4A,6}$  = “наличен е резултат от коригиращите уравненията”.

Входящите ядра  $l_4$  и  $l_5$  постъпват в позиция  $L_{4A}$ . Ядрото  $l_6$ , излизашо от позицията  $L_{4A}$ , е с текуща характеристика „двоична комбинация от коригиращите уравнения”.

$Z_5 = \langle \{l_6, L_{4A}\}, \{l_7, l_8, L_{5A}\}, R_5, M_5, \vee(l_6, L_{5A}) \rangle$

$$R_5 = \begin{array}{c|ccc} & l_7 & l_8 & L_{5A} \\ l_6 & false & false & true \\ L_{5A} & W_{5A,7} & W_{5A,8} & true \end{array}$$

$W_{5A,7}$  = “налична е коректно приета информация”;

$W_{5A,8}$  = “налична е грешка при предаване”.

Входящото ядро  $l_6$  постъпва в позиция  $L_{5A}$ . Ядрата  $l_7$  и  $l_8$ , излизаша от позицията

$L_{5A}$ , са с текущи характеристики „коректно прочетена информация”, „възникнала грешка при предаване”.

$Z_6 = \langle \{l_8, L_{6A}\}, \{l_9, L_{6A}\}, R_6, M_6, \vee(l_8, L_{6A}) \rangle$

$$R_6 = \begin{array}{c|cc} & l_9 & L_{6A} \\ l_8 & false & true \\ L_{6A} & W_{6A,9} & true \end{array}$$

$W_{6A,9}$  = “отстранена е грешка”;

Входящото ядро  $l_8$  постъпва в позиция  $L_{6A}$ . Изходящото ядро  $l_9$  от позиция  $L_{6A}$  е с текуща характеристика „коригирана кодова дума”.

## ИЗВОД

Предлаганият подход за моделиране позволява:

1. Да се предложи нов и различен начин за намиране и поправяне на допусната грешка при предаване;

2. По-лесното му прилагане в съвременните комуникационни системи, най-вече в областта на кодирането;

3. Възможността за по-лесна компютърна реализация на алгоритъма;

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева, Ф. И. Въведение в теория на кодирането. Учебно пособие. Новосибирск, 2006.
2. Глухих, В.И. Информационна безопасност и защита на данните. Иркутский государственный технический университет, 2011.
3. Atanassov, K. On Generalized Nets Theory. Prof. M. Drinov Publishing House, Sofia, 2007.
4. Atanassov, K. Generalized Nets, World Scientific, Singapore, 1991.
5. Атанасов, К. Въведение в теорията на обобщените мрежи. Понтика-Принт, Бургас, 1992.

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас  
ГОДИШНИК, Т. XLIII , КНИГА 1, 2014  
ТЕХНИЧЕСКИ И ПРИРОДНИ НАУКИ

Assen Zlatarov University  
ANNUAL, VOL. XLIII, BOOK 1, 2014  
TECHNICAL AND NATURAL SCIENCES

Редакционна колегия:

проф. д-н Маргарита Терзиева (главен редактор)  
проф. д-р Валентина Терентиева (Красноярск, Русия)  
доц. д-р Пенка Пеева  
проф. д-р Заур Заврумов (Пятигорск, Русия)  
проф. д-н Любомир Влаев,  
гл. ас. Иван Соколов

Технически сътрудник:  
инж. Илиана Ишмериева

Дизайн и оформление:  
Издателство “ЛИБРА СКОРП”  
[www.meridian27.com](http://www.meridian27.com)

Печатни коли: 5  
Формат: 60/84/8

ISSN 1312-1359

Издание на:  
УНИВЕРСИТЕТ “ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ”  
[www.btu.bg](http://www.btu.bg)

Бургас, 2014



ISSN 1312-1359



9 771312 135001