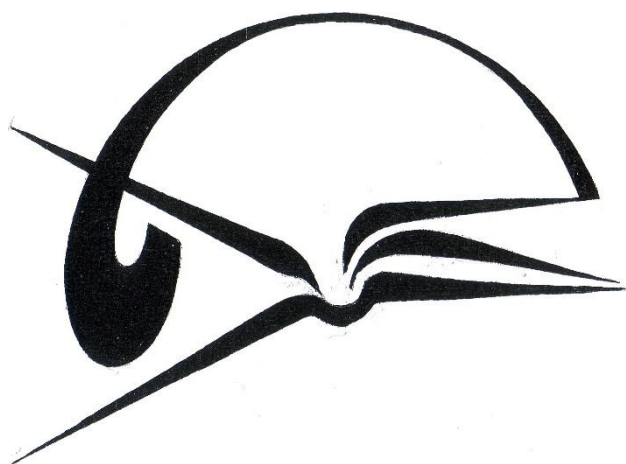


**ИНДУСТРИАЛНИ
ТЕХНОЛОГИИ**

**INDUSTRIAL
TECHNOLOGIES**



**Бургаски държавен университет
“Проф. д-р Асен Златаров”
Том 13 (1) 2026**

**Burgas State University
“Prof. Dr. Assen Zlatarov”
Vol. 13 (1) 2026**

Главен редактор:
Проф. д-р Иван Димитров

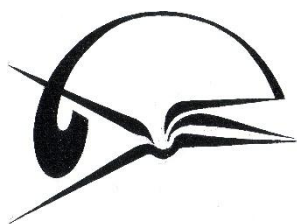
Editor-in-chief:
Prof. Dr. Ivan Dimitrov

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

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

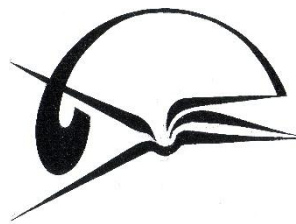
**Scientific Board, Guest Editors and
Reviewers:**

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



© **Индустриални технологии**
ISSN 1314-9911

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



© **Industrial Technologies**
ISSN 1314-9911

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

TABLE OF CONTENTS

REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ALLENECARBOXYLATES Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Dzhemil Yuseinov, Galin Georgiev, Tolga Seidov, Yordanka Ivanova, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov	7
ONE HEALTH AND SUSTAINABLE POLICIES IN THE MARITIME INDUSTRY Petar Vankov	13
PORTS OF VARN A AND BURGAS AT 120: INSTITUTIONAL MEMORY, TECHNOLOGICAL PROGRESS, AND CULTURAL REPRESENTATION Petar Vankov	18
SECURITY OF MEDICAL AI SYSTEMS: A REVIEW OF ADVERSARIAL ATTACKS AND VULNERABILITIES Zhivko Peychev	22
CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF ANTIMONY(III) AND ANTIMONY(V) Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova, Chand Pasha, Petia Vasileva	26
CHEMICAL SYMBOLS AND FORMULAS. THE MENDELEEV LAW Krasimira Stancheva	32
INTELLIGENT MANUFACTURING – ENGINE OF INDUSTRY 4.0 /EXAMPLE OF A ROBOTIZED NUT PACKAGING LINE/ Neli Nikolova, Ivaylo Dimitrov	37
OPTIMIZATION OF EXTRACTION METHODS FOR POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) FROM AQUEOUS MATRICES Mariya Brazkova, Petya Stefanova	44
OCCURRENCE OF GENETICALLY MODIFIED ELEMENTS IN MEAT PRODUCTS: SCREENING AND EVENT-SPECIFIC PCR QUANTIFICATION OF THE MON 40-3-2 SOYBEAN EVENT Petya Stefanova, Mariya Brazkova	51
ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF CHEMICAL WATER TREATMENT IN INDUSTRIAL BOILERS Mariyana Hristova	59
STUDY OF POLYPHENOL CONTENT, ANTIOXIDANT CAPACITY AND SYNERGISTIC EFFECT OF GRAPE SEED AND ROSEMARY Pamela Georgieva, Yavor Ivanov	63
RESEARCHES OF ALTERNATIVE ADDITIVE OF OILS Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva	73
MARINE AND COASTAL WATERS AS NATURAL HABITATS: STRUCTURE, FUNCTIONS, AND SIGNIFICANCE Georgi Gyuzelev, Diana Syulekchieva, Blagovesta Midyurova, Lyubomir Kenderov	77
A BEEGINING IN THE INVESTIGATION OF DINAMICS OF STRUCTURES Liliya B. Petrova	86

DIGITAL BRIDGING OF CULTURAL HERITAGE: 3D INTERACTIVE VISUALIZATION OF BYZANTINE ARTEFACTS FROM VLATADON MONASTERY	91
Souliotis Nikolaos, Politis Dionysios	
CURRENT CASES IN THE OIL REFINING PRACTICE OF LUKOIL NEFTOCHIM BURGAS	102
Dicho Stratiev, Dobromir Yordanov, Georgi Georgiev, Ivelina Shishkova	
USE OF BALLAST SUBSTANCES IN THE PRODUCTION OF COOKED -SMOKED SAUAGES	119
Diana Indzhelieva	
OPTIMIZATION OF THE STRUCTURAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF RAW-DRIED MEAT PRODUCTS THROUGH THE APPLICATION OF STARTER CULTURES	124
Diana Indzhelieva	

СЪДЪРЖАНИЕ

РЕГИОСЕЛЕКТИВЕН СИНТЕЗ НА ФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНКАРБОКСИЛАТИ Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Джемил Юсеинов, Галин Георгиев, Толга Сеидов, Йорданка Иванова, Ивайло Иванов, Валерий Христов	7
ЕДИННО ЗДРАВЕ И УСТОЙЧИВИ ПОЛИТИКИ В МОРСКАТА ИНДУСТРИЯ Петър Ванков	13
ПРИСТАНИЩАТА ВАРНА И БУРГАС НА 120 ГОДИНИ: ИНСТИТУЦИОНАЛНА ПА- МЕТ, ТЕХНОЛОГИЧЕН НАПРЕДЪК И КУЛТУРНА РЕПРЕЗЕНТАЦИЯ Петър Ванков	18
СИГУРНОСТ НА МЕДИЦИНСКИТЕ AI СИСТЕМИ: ПРЕГЛЕД НА АДВЕРСИАЛНИТЕ АТАКИ И УЯЗВИМОСТИ Живко Пейчев	22
ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АНТИМОН(III) И АНТИМОН(V) ЧРЕЗ КАТОДНА ИНВЕРСИОННА ВОЛТАМПЕРОМЕТРИЯ Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Чанд Паша, Петя Василева	26
ХИМИЧНИ ЗНАЦИ И ФОРМУЛИ. ДЕЛОТО МЕНДЕЛЕЕВ Красимира Станчева	32
ИНТЕЛИГЕНТНОТО ПРОИЗВОДСТВО – ДВИГАТЕЛ НА ИНДУСТРИЯ 4.0 /НА ПРИ- МЕРА НА РОБОТИЗИРАНА ПОТОЧНА ЛИНИЯ ЗА ПАКЕТИРАНЕ НА ЯДКИ/ Нели Николова, Ивайло Димитров	37
ОПТИМИЗАЦИЯ НА МЕТОДИ ЗА ЕКСТРАКЦИЯ НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ ОТ ТЕЧНИ МАТРИЦИ Мария Бръзкова, Петя Стефанова	44
НАЛИЧИЕ НА ГЕНЕТИЧНО МОДИФИЦИРАНИ ЕЛЕМЕНТИ В МЕСНИ ПРОДУКТИ: СКРИНИНГ И КОЛИЧЕСТВЕНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СОЕВА ЛИНИЯ MON 40-3-2 ЧРЕЗ EVENT-СПЕЦИФИЧЕН PCR МЕТОД Петя Стефанова, Мария Бръзкова	51
ПРЕДИМСТВАТА И НЕДОСТАТЪЦИТЕ ПРИ ХИМИЧЕСКО ТРЕТИРАНЕ НА ВОДИ ЗА ПРОМИШЛЕНИ КОТЛИ Марияна Христова	59
ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОЛИФЕНОЛНОТО СЪДЪРЖАНИЕ, АНТИОКСИДАНТНИЯ КАПА- ЦИТЕТ И СИНЕРГИЧНИЯ ЕФЕКТ НА ЕКСТРАКТИ ОТ ГРОЗДОВИ СЕМКИ И РОЗМА- РИН Памела Георгиева, Явор Иванов	63
ИЗСЛЕДВАНИЯ НА АЛТЕРНАТИВНА ДОБАВКА ЗА МАСЛА Красимира Маринова, Йордан Денев, Йорданка Ташева	73
МОРСКИ И КРАЙБРЕЖНИ ВОДИ КАТО ЕСТЕСТВЕНИ МЕСТООБИТАНИЯ: СТРУК- ТУРА, ФУНКЦИИ И ЗНАЧЕНИЕ Георги Гюзелев, Диана Сюлекчиева, Благовеста Мидюрова, Любомир Кендеров	77
НАЧАЛО В ИЗСЛЕДВАНЕТО НА ДИНАМИКАТА НА КОНСТРУКЦИИТЕ Лилия Б. Петрова	86

ДИГИТАЛНО СВЪРЗВАНЕ НА КУЛТУРНОТО НАСЛЕДСТВО: 3D ИНТЕРАКТИВНА ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НА ВИЗАНТИЙСКИ АРТЕФАКТИ ОТ МАНАСТИРА ВЛАТАДОН	91
Сулиотис Николаос, Политис Дионисиос	
АКТУАЛНИ КАЗУСИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНАТА ПРАКТИКА НА ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС	102
Дичо Стратиев, Добромир Йорданов, Георги Георгиев, Ивелина Шишкова	
ИЗПОЛЗВАНЕ НА БАЛАСТНИ ВЕЩЕСТВА В ПРОИЗВОДСТВОТО НА ВАРЕНО-ПУШНИ КОЛБАСИ	119
Диана Инджелиева	
ОПТИМИЗИРАНЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СУРОВО-СУШЕНИ МЕСНИ ПРОДУКТИ ЧРЕЗ ПРИЛОЖЕНИЕ НА СТАРТЕРНИ КУЛТУРИ	124
Диана Инджелиева	



РЕГИОСЕЛЕКТИВЕН СИНТЕЗ НА ФУНКЦИОНАЛИЗИРАНИ АЛЕНКАРБОКСИЛАТИ

Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Джемил Юсеинов, Галин Георгиев,
Толга Сеидов, Йорданка Иванова, Ивайло Иванов, Валерий Христов

REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED ALLENECARBOXYLATES

Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Dzhemil Yuseinov, Galin Georgiev,
Tolga Seidov, Yordanka Ivanova, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov

ABSTRACT: An efficient method for regioselective synthesis of 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates by an atom economical [2,3]-sigmatropic rearrangement of the mediated 2-heteroatomfunctionalized alk-3-ynecarboxylates is described. Alkyl 4-(dimethoxyphosphoryl), (diphenylphosphinoyl), (benzenesulfinyl), or (methanesulfonyl)-alka-2,3-dienoates can be readily prepared via reactions of alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates with dimethylchlorophosphite, chlorodiphenylphosphine, benzenesulfonyl chloride, or methanesulfonyl chloride, respectively, in the presence of a base.

Key words: synthesis, allenecarboxylates, [2,3]-sigmatropic rearrangement, alk-3-ynecarboxylates, alka-2,3-dienoates.

Introduction

In the past three decades, the synthesis and use of allene derivatives have been expanded in preparative organic chemistry. The presence of two π electron clouds separated by a single sp hybridized carbon atom is the identifying structural characteristic of allenes, and it is this unique structural and electronic arrangement that is responsible for the extraordinary reactivity profile displayed by allenic compounds [1].

Functionalized allenes have attracted a growing attention because of their versatility as key building blocks for organic synthesis. The synthetic potential of functionalized allenes has been extensively explored in recent years and this has led to the development of novel methods for the construction of a variety of functionalized heterocyclic and carbocyclic systems [2].

A plethora of methods exists for the construction of alka-2,3-dienoates, including the Wittig [3], Wittig–Horner [4], or the Horner–Wadsworth–Emons [5] olefination of ketenes, iron-catalyzed olefination of ketenes with diazoacetate [6], and by other methods [7]. There are methods [8] for the synthesis of phosphorus-containing allenes (phosphonates [9], phosphinates [10], and phosphine oxides [11]) including

reactions of α -alkynols with chloride-containing derivatives of phosphorus acids followed by [2,3]-sigmatropic rearrangement. The reaction of propargyl alcohols with halogen-containing sulfur reagents, such as sulfonyl halides [12] and sulfinyl chlorides [13], is a convenient method for the preparation of propargyl compounds (sulfenates or sulfinates), which usually undergo [2,3]-sigmatropic rearrangement to allenic products (sulfoxides or sulfones) [12–14]. An alternative route, which enables the preparation of 2-thio- [15a], 2-sulfinyl- [15a,15b], and 2-sulfonyl-substituted [15a] allenecarboxylates, starts from methyl 4-hydroxy-2-alkynoate.

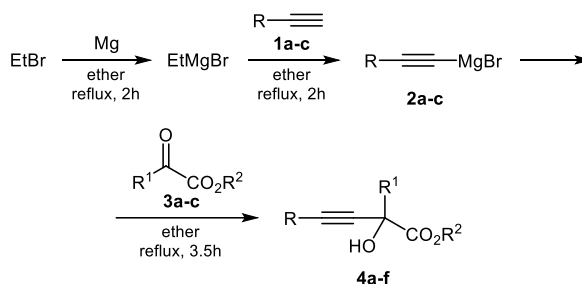
As a part of our research program on the chemistry of the bifunctionalized allenes, we required a convenient method to introduce a heteroatom-functionalized group, such as phosphonate, phosphine oxide, sulfoxide, or sulfone group, in the fourposition to the ester group of the allenecarboxylates. The above-mentioned groups attract increasing attention as useful functionalities in organic synthesis. Of particular interest are the applications of these groups as temporary transformers of chemical reactivity of the allenic system in the synthesis of eventually heterocyclic compounds.

In a continuation to our previous reports on the synthesis [16a,16b,16g,16h] and electrophilic cyclization reactions [16,16a–f] of bifunctionalized allenes, we have found an efficient method for regioselective synthesis of 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates by an atom economical [2,3]-sigmatropic rearrangement of the mediated 2-heteroatom-functionalized alk-3-ynecarboxylates.

Results and Discussion

Since its discovery five decades ago [9a,10a,10b], the reversible interconversion of propargylic phosphites, phosphonites, and phosphinites to allenyl phosphonates, phosphinates, and phosphine oxides has become one of the most studied and synthetically useful [2,3]-sigmatropic rearrangement. Numerous synthetic applications of the rearrangement have been reported, including its use in the synthesis of allenic steroids as substrate-induced inactivation of aromatase [17a], in the efficient synthesis of (2*R*)-2-amino-5-phosphonopentanoic acid as a powerful and selective N-methyl-D-aspartate antagonist [17b], in the preparation of the phosphonate analogues of phosphatidyl derivatives [17c,17d], and, in the synthesis of new acyclic analogues of nucleotides containing a purine or pyrimidine moiety and an allenic skeleton [17e,17f].

Our strategy for the synthesis of the 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates, using our experience on the preparation of the vinylallenyl sulfoxides [18], sulfones [19], and phosphine oxides [20], relies on the well-precedented 2,3-sigmatropic shift of propargylic phosphites to allenephosphonates [9], propargylic phosphinites to allenyl phosphine oxides [11], propargylic sulfenates to allenyl sulfoxides [12, 14], and propargylic sulfinates to allenyl sulfones [13, 14]. Precedence exists for such an approach to the synthesis of allenic compounds. However, to the best of our knowledge, the use of propargylic alcohols bearing an electronwithdrawing group such as **4**, to give the corresponding allenic esters **6**, **8**, **10**, and **12**, has not been reported. To assess this approach toward the target 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates **6**, **8**, **10**, and **12**, a range of propargylic alcohols **4a–f** was prepared by the reaction of the metallated acetylenes **2a–c** with commercially available alkyl 2-oxoalkanoates (pyruvic acid esters) **3a–c** (Scheme 1 and Table 1) [21–23].



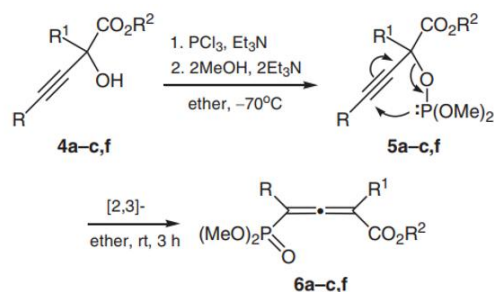
SCHEME 1

TABLE 1 Preparation of the Propargylic Alcohols **4a–f** from the Metallated Acetylenes **2a–c** and the Alkyl 2-oxoalkanoates **3a–c**

Entry	Product	R	R ¹	R ²	Yield ^a (%)
1	4a	Pr	Me	Et	76
2	4b	Pr	Ph	Me	77
3	4c	Bu	Me	Et	73
4	4d	Bu	Ph	Me	72
5	4e	Ph	Me	Et	73
6	4f	Ph	Ph	Et	75

^aIsolated yields by chromatographical purification.

With the required propargyl alcohols **4a–f** in hand, we were then able to investigate the proposed reactions with the corresponding chlorocontaining phosphorus and sulfur reagents, such as dimethylchlorophosphite, chlorodiphenylphosphine, benzenesulfanyl chloride, and methanesulfinyl chloride in the presence of a base and subsequent [2,3]-sigmatropic rearrangement of the mediated 2-heteroatom-functionalized alk3-ynecarboxylates **5**, **7**, **9**, and **11**. In the first instance, the alkyl 4-(dimethoxyphosphoryl)-alka-2,3-dienoates **6a–c,f** can be readily prepared via an atom economical 2,3-sigmatropic rearrangement of the mediated alkoxycarbonyl-functionalized propargyl phosphite **5a–c,f**, intermediate formed by the reaction of the alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates **4a–c,f** with dimethylchlorophosphite, prepared in situ from phosphorus trichloride, 2 equiv of methanol, and 2 equiv of triethylamine, in the presence of triethylamine, according to Scheme 2 and Table 2.



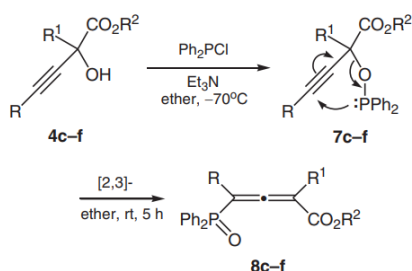
SCHEME 2

TABLE 2 Synthesis of the Alkyl 4-(dimethoxyphosphoryl)-alka-2,3-dienoates **6a–c,f** by [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of the Mediated 2-(Dimethoxyphosphinoxy)-alk-3-ynoates **5a–c,f** Prepared via Reactions of the Alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates **4a–c,f** with Dimethylchlorophosphite in the Presence of a Base

Entry	Product	R	R ¹	R ²	Yield ^a (%)
1	6a	Pr	Me	Et	62
2	6b	Pr	Ph	Me	69
3	6c	Bu	Me	Et	63
4	6f	Ph	Ph	Et	65

^aIsolated yields by chromatographical purification.

Pleasingly, the reaction of the alkyl 2-hydroxyalk-3-ynoates **4c–f** with chlorodiphenylphosphine in the presence of triethylamine at -70°C gave the expected alkyl 4-(diphenylphosphinoyl)-allenoates **8c–f** in moderate yields (Table 3) as a result of [2,3]-sigmatropic rearrangement of the 2-(diphenylphosphinoxy)-propargyl esters **7c–f** for 5 h at room temperature, according to the reaction sequence outlined in Scheme 3.



SCHEME 3

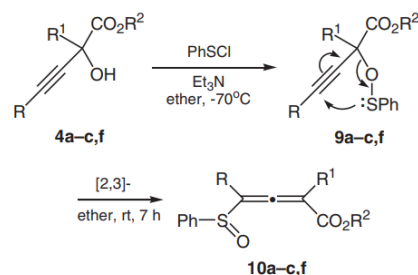
TABLE 3 Synthesis of the Alkyl 4-(diphenylphosphinoyl)-alka-2,3-dienoates **8c–f** by [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of the Mediated 2-(Diphenylphosphinoxy)-alk-3-ynoates **7c–f** Prepared via Reactions of the Alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates **4c–f** with Chlorodiphenylphosphine in the Presence of a Base

Entry	Product	R	R ¹	R ²	Yield ^a (%)
1	8c	Bu	Me	Et	60
2	8d	Bu	Ph	Me	58
3	8e	Ph	Me	Et	57
4	8f	Ph	Ph	Et	62

^aIsolated yields by chromatographical purification.

The strategy for the synthesis of sulfurcontaining allenes (sulfoxides and sulfones) relies on the well-precedented [2,3]-sigmatropic rearrangement of propargylic sulfinates and sulfinates to allenyl sulfoxides and sulfones [12–14]. Pleasingly, the reaction of the propargylic alcohols **4a–c,f** with benzenesulfonyl chloride in the presence of triethylamine led to the formation of the expected 4-(benzenesulfinyl)-allenoates **8a–c,f**, which were isolated in 59–67% yield after purification by column chromatography as a result of [2,3]-sigmatropic rearrangement of the

mediated formed 2-(benzenethiooxy)-alk-3-ynecarboxylates **9a–c,f** for 7 h at room temperature, as outlined in Scheme 4 and Table 4.



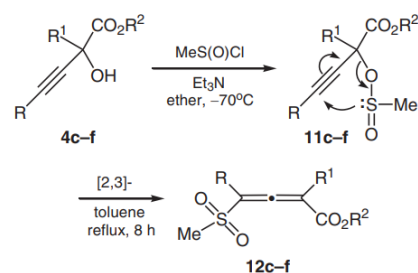
SCHEME 4

TABLE 4 Synthesis of the Alkyl 4-(benzenesulfinyl)-alka-2,3-dienoates **10a–c,f** by [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of the Mediated 2-(Benzenethiooxy)-alk-3-ynoates **9a–c,f** Prepared via Reactions of the Alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates **4a–c,f** with Benzenesulfonyl Chloride in the Presence of a Base

Entry	Product	R	R ¹	R ²	Yield ^a (%)
1	10a	Pr	Me	Et	64
2	10b	Pr	Ph	Me	64
3	10c	Bu	Me	Et	67
4	10f	Ph	Ph	Et	59

^aIsolated yields by chromatographical purification.

The starting materials in the synthesis of the alkyl 4-(methanesulfonyl)-alka-2,3-dienoates **12c–f** are the appropriate α -alkoxycarbonyl- α -alkynols **4c–f**, which react with methanesulfonyl chloride in the presence of triethylamine. Reflux of the intermediate formed alkoxycarbonyl-propargyl sulfinates **11c–f** (which may or may not be isolated) in dry toluene for 8 h provokes a [2,3]-sigmatropic rearrangement to the expected 3-alkoxycarbonylallenyl sulfoxides **12c–f**, which were purified by column chromatography on silica gel with 46–52% yield (see Scheme 5 and Table 5).



SCHEME 5

TABLE 5 Synthesis of the Alkyl 4-(Methanesulfonyl)-alka-2,3-dienoates **12c–f** by [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of the Mediated 2-(Methanesulfinyloxy)-alk-3-ynoates **11c–f** Prepared via Reactions of the Alkyl 2-Hydroxy-alk-3-ynoates **4c–f** with Methanesulfinyl Chloride in the Presence of a Base

Entry	Product	R	R ¹	R ²	Yield ^{a,b} (%)
1	12c	Bu	Me	Et	48
2	12d	Bu	Ph	Me	47
3	12e	Ph	Me	Et	46
4	12f	Ph	Ph	Et	52 (54) ^c

^aIsolated yields by chromatographical purification.

^bOverall yields without isolation of the alkynes **11c–f**.

^cOverall yield with isolation of the alkyne **11f**.

After a conventional workup, all allenic products **6**, **8**, **10**, and **12** were isolated by column chromatography and identified by ¹H, ¹³C, and ³¹P NMR and IR spectra as well as by elemental analysis.

Conclusion

In conclusion, a convenient and efficient method for regioselective synthesis of a new family of 1,3-diacceptor-substituted allenes, namely 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates, derived by [2,3]-sigmatropic rearrangement of the intermediate formed 2-heteroatom-functionalized alk-3-ynecarboxylates in the reactions of alkyl 2-hydroxy-alk-3-ynoates with dimethylchlorophosphite, chlorodiphenylphosphine, benzensulfonyl chloride, or methanesulfonyl chloride in the presence of a base has been explored.

Further investigations on this potentially important synthetic methodology are currently in progress. At the same time, the synthetic application of the prepared 4-heteroatom-functionalized allenecarboxylates for the synthesis of different heterocyclic compounds is now under investigation in our laboratory as a part of our general synthetic strategy for investigation of the scope and limitations of the electrophilic cyclization reactions of bifunctionalized allenes. Results of these investigations will be reported in due course.

Acknowledgment

We gratefully acknowledge the financial support by Research Fund of the Konstantin Preslavsky University of Shumen (Project No. RD-08-84/2026).

References

- (a) Patai, S. (Ed.). *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*; Wiley: New York, 1980; (b) Landor, S. R. (Ed.). *The Chemistry of the Allenes*; Academic Press: London, 1982, Vol. 1–3; (c) Pasto, D. J. *Tetrahedron* 1984, 40, 2805–2827; (d) Schuster,

- H. F.; Coppola, G. M. *Allenenes in Organic Synthesis*; Wiley: New York, 1988; (e) Zimmer, R. *Synthesis* 1993, 165–178; (f) Elsevier, C. J. *In Methods of Organic Chemistry (Houben–Weyl)*; Helmchen, R. W.; Mulzer, J.; Schaumann, E. (Eds.); Thieme: Stuttgart, Germany, 1995; Vol. E21a, 537–566; (g) Krause, N.; Hashmi, A. S. K. (Eds.). *Modern Allene Chemistry*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004, Vol. 1 & 2; (h) Brummond, K. M.; DeForrest, J. E. *Synthesis* 2007, 795–818.

- (a) Bates, R. W.; Satcharoen, V. *Chem Soc Rev* 2002, 31, 12–21; (b) Petrov, P. Y.; Angelov, C. M.; Petrov, G.; Alexiev, A.; Cavell, R. G. *Heteroat Chem* 2004, 15, 413–417; (c) Ma, S. *Aldrichim Acta* 2007, 40, 91–102; (d) Hassan, H. H. A. M. *Curr Org Synth* 2007, 4, 413–439; (e) Petrov, P. Y.; Angelov, C. M.; McDonald, R.; Alexiev, A.; Cavell, R. G. *Heteroat Chem* 2010, 21, 196–202; (f) Back, T. G.; Clary, K. N.; Gao, D. *Chem Rev* 2010, 110, 4498–4553.

- (a) Bestmann, H. J.; Hartung, H. *Angew Chem, IntEd Engl* 1963, 2, 214–215; (b) Aksnes, G.; Froeyen, P. *Acta Chem Scand* 1968, 22, 2347–2347; (c) Lang, R. W.; Hansen, H.-J. *Helv Chim Acta* 1980, 63, 438–455.

- Fillion, H.; Hseine, A.; Pera, M.-H.; Dufaud, V.; Refouvelet, B. *Synthesis* 1987, 708–709.

- Tanaka, K.; Otsubo, K.; Fuji, K. *Synlett* 1995, 933.

- Li, C.-Y.; Wang, X.-B.; Sun, X.-L.; Tang, Y.; Zheng, J.-C.; Xu, Z.-H.; Zhou, Y.-G.; Dai, L.-X. *J Am Chem Soc* 2007, 129, 1494–1495.

- Miesch, M. *Synthesis* 2003, 746–752.

- (a) Mark, V. *In The Uncatalyzed Rearrangements of Tervalent Phosphorus Esters in Selective Organic Transformations*; Thyagarajan, B. S. (Ed.); Wiley: New York, 1970; pp. 319–437; (b) Landor, P. D. *In The Chemistry of the Allenes*; Landor, S. R. (Ed.); Academic Press: New York, 1982; Vol. 1, pp. 174–178; (d) Saalfrank, R. W.; Lurz, C.-J. *In Methoden der Organischen Chemie (Houben Weyl)*; Kropf, H.; Scheumann, E. (Eds.); Thieme: Stuttgart, Germany, 1993; pp. 2959–3102; (e) Hashmi, A. S. K. *In Synthesis of Allenes in Modern Allene Chemistry*; Krause, N.; Hashmi, A. S. K. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2004; Vol. 1, pp. 3–50.

- (a) Pudovik, A. N.; Aladjeva, I. M. *J Gen Chem* 1963, 33, 700–706; (b) Macomber, R. S. *J Am Chem Soc* 1977, 99, 3072–3075; (c) Denmark, S. E.; Marlin, J. E. *J Org Chem* 1991, 56, 1003–1013; (d) Cai, B.; Blackburn, G. M. *Synth Commun* 1997, 27, 3943–3949; (e) Saalfrank, R.

- W.; Haubner, M.; Deutscher, C.; Bauer, U. *Eur J Org Chem* 1999, 2367–2372.
10. (a) Boiselle, A. P.; Meinhardt, N. A. *J Org Chem* 1962, 27, 1828–1833; (b) Mark, V. *Tetrahedron Lett* 1962, 3, 281–284; (c) Sevin, A.; Chodkiewicz, W. *Bull Soc Chim Fr* 1969, 36, 4016–4021; (d) Ignatev, V. M.; Timofeeva, T. N.; Ionin, B. I.; Petrov, A. A. *J Gen Chem* 1969, 39, 1567–1572.
11. (a) Nicolaou, K. C.; Maligres, P.; Shin, J.; de Leon, E.; Rideout, D. *J Am Chem Soc* 1990, 112, 7825–7826; (b) Curfin, M. L.; Okamura, W. H. *J Org Chem* 1990, 55, 5278–5287; (c) Grissom, J. W.; Huang, D. *Angew Chem, Int Ed* 1995, 34, 2037–2039; (d) Darcel, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H. *Synthesis* 1996, 711–714; (e) de Frutos, O.; Echavarren, A. M. *Tetrahedron Lett* 1997, 38, 7941–7943; (f) Schmittel, M.; Steffen, J.-P.; Maywald, M.; Engels, B.; Helten, H.; Musch, P. *J Chem Soc, Perkin Trans 2* 2001, 1331–1342.
12. (a) Horner, L.; Binder, V. *Liebigs Ann Chem* 1972, 757, 33–68; (b) Baudin, J.-B.; Julia, S. A.; Wang, Y. *Tetrahedron Lett* 1989, 30, 4965–4968; (c) Baudin, J.-B.; Bkouche-Waksman, I.; Julia, S. A.; Pascard, C.; Wang, Y. *Tetrahedron* 1991, 47, 3353–3364; (d) Wang, X.; Ni, Z.; Lu, X.; Hollis, A.; Banks, H.; Rodriguez, A.; Padwa, A. *J Org Chem* 1993, 58, 5377–5385.
13. (a) Braverman, S.; Mechoulam, H. *Israel J Chem* 1967, 5, 71–75; (b) Smith, G.; Stirling, C. J. M. *J Chem Soc C* 1971, 1530–1535; (c) Braverman, S.; van Asten, P. F. T. M.; van der Linden, J. B.; Zwanenburg, B. *Tetrahedron Lett* 1991, 31, 3867–3870.
14. (a) Braverman, S. In *The Chemistry of Sulphones and Sulphoxides*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C. J. M. (Eds.); Wiley: New York, 1988; Ch. 13, pp. 665–716; (b) Braverman, S. In *The Chemistry of Sulphones and Sulphones*; Patai, S.; Rappoport, Z.; Stirling, C. J. M. (Eds.); Wiley: New York, 1988; Ch. 14, pp. 717–757.
15. (a) Conrads, M.; Mattay, J. *Synthesis* 1991, 11–14. (b) Padwa, A.; Bullock, W. H.; Norman, B. H.; Perumattam, J. *J Org Chem* 1991, 56, 4252–4259.
16. (a) Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem* 2000, 166, 265–273; (b) Christov, V. Ch.; Prodanov, B.; Nikolova, R. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem* 2000, 166, 275–281; (c) Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem* 2000, 166, 243–249; (d) Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Heterocycl Commun* 2002, 8, 349–354; (e) Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Heterocycles* 2002, 57, 1777–1780; (f) Christov, V. Ch.; Prodanov, B. *Synth Commun* 2004, 34, 1577–1588; (g) Christov, V. Ch.; Ivanova, J. G. *Synth Commun* 2006, 36, 2231–2244;
17. (a) Metcalf, B. W.; Wright, C. L.; Burkhardt, J. P.; Johnston, J. O. *J Am Chem Soc* 1981, 103, 3221–3222; (b) Muller, M.; Mann, A.; Taddei, M. *Tetrahedron Lett* 1993, 34, 3289–3290; (c) Brel, V. K.; Stang, P. J. *Eur J Org Chem* 2003, 224–229. (d) Brel, V. K. *Synthesis* 2001, 1539–1545. (e) Brel, V. K.; Belsky, V. K.; Stash, A. I.; Zvodnik, V. E.; Stang, P. J. *Org Biomol Chem* 2003, 1, 4220–4226; (f) Brel, V. K.; Belsky, V. K.; Stash, A. I.; Zvodnik, V. E.; Stang, P. J. *Eur J Org Chem* 2005, 512–521.
18. (a) Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem* 2002, 177, 2445–2454; (b) Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Sulfur Lett* 2002, 25, 191–198.
19. (a) Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Heterocycl Commun* 2003, 9, 629–634; (b) Christov, V. Ch.; Ivanov, I. K. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat Elem* 2004, 179, 1681–1690.
20. (a) Ivanov, I. K.; Christov, V. Ch. *Heteroatom Chem* 2012, 23, 345–351; (b) Ivanov, I. K.; Christov, V. Ch. *Synth Commun* 2013, 43, 800–809.

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

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

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

Dzhemil Yuseinov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2420150020@shu.bg

Galin Georgiev
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2420150002@shu.bg

Tolga Seidov
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry
115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2520150009@shu.bg

Yordanka Ivanova
Konstantin Preslavsky University of Shumen
Department of Chemistry

115 Universitetska Str., 9700 Shumen
e-mail: 2329040090@shu.bg

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

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



ЕДИННО ЗДРАВЕ И УСТОЙЧИВИ ПОЛИТИКИ В МОРСКАТА ИНДУСТРИЯ

Петър Ванков

ONE HEALTH AND SUSTAINABLE POLICIES IN THE MARITIME INDUSTRY

Petar Vankov

ABSTRACT: *The maritime industry occupies a strategic position in the global economy and international transport while simultaneously functioning as a complex system of interactions between human health, the marine environment, and technological processes. In recent years, there has been growing recognition that risks such as antimicrobial resistance (AMR), marine ecosystem pollution, and the transboundary spread of pathogens cannot be effectively addressed through isolated, sector-specific policies. This paper examines the One Health concept as an integrative and interdisciplinary framework for the development of sustainable policies in the maritime and shipping industry. It analyses the role of the marine environment as a potential reservoir and mediator of antimicrobial resistance, the significance of shipping activities and associated technologies in the dissemination of biological risks, and the need for coordinated approaches that bring together technical, natural, and health sciences. The paper concludes by highlighting the relevance of the One Health approach for sustainable risk management and the long-term development of the maritime industry in the context of public health.*

Keywords: One Health; maritime and shipping industry; antimicrobial resistance; marine environment; sustainable policies; public health

Въведение

Съвременните общества функционират в условията на висока взаимосвързаност между технологичните системи, природната среда и човешкото здраве. Тази взаимосвързаност поставя под въпрос ефективността на традиционните, секторно ориентирани подходи към управлението на здравните рискове. Нито една област от човешкия живот и икономическа дейност не може да остане изолирана от опасностите, които „дебнат“ общественото здраве, включително възникването и разпространението на инфекциозни заболявания, екологичната деградация и нарастващата антимикробна резистентност (AMR).

Морската индустрия е особено показателен пример за тази комплексност и взаимосвързаност. Тя обединява технически системи с висока степен на автоматизация, човешки фактор с повишен професионален риск и динамични екосистеми, които са чувствителни към антропогенно въздействие. Корабоплаването осигурява над 80% от световната търговия, но същевременно представлява канал за трансгранично пренасяне на замърсители, патогени и инвазивни видове.

Антимикробната резистентност се превърна в глобална здравна заплаха, като според Световната здравна организация/World Health Organisation (СЗО/WHO), тя е една от десетте най-големи рискове за човечеството [ЕС, 2026]. Същевременно, морската индустрия представлява специфична среда, тъй като корабите са затворени, ресурсно ограничени и международно свързани пространства, което улеснява развитието и разпространението на резистентни патогени [Shao et al., 2025; Adebisi, 2025]. В този контекст морската среда все по-често се разглежда не само като жертва на замърсяване, но и като активен участник в еволюцията и разпространението на резистентни микроорганизми. Това налага преосмисляне на политиките в морската индустрия чрез интегративни концепции като „Единно здраве“.

Целта на настоящата публикация е да представи, анализира и потенцира приложимостта на концепцията „Единно здраве“ (One Health) като интегративна рамка за разработване на устойчиви политики в морската индустрия, с фокус върху взаимодействието между общественото здраве, морската среда и технологичните процеси.

Публикацията има амбицията да допринесе към националния научен дебат относно устойчивото развитие на морската индустрия, подчертавайки, че ефективното управление на здравните рискове изисква холистичен и системен подход.

Материали и методи

Настоящото изследване е разработено като качествено аналитично и концептуално, основано на интердисциплинарен подход. Използвани са вторични данни от публикации и политически документи, свързани с Единно здраве (One Health). Основен акцент е поставен върху: публикации на СЗО; документи и стратегии на Food and Agriculture Organisation (FAO) и United Nations Environment Program (UNEP), свързани с екологично здраве и устойчиво използване на морските ресурси; регулаторни и технически документи на Международната морска организация/International Maritime Organization (IMO), включително насоки за управление на баластни води и опазване на морската среда.

Приложен е концептуален анализ за идентифициране на ключовите взаимовръзки между човешкото здраве, морската екосистема и технологичните процеси в морската индустрия. Този анализ се основава на първите публикации у нас, посветени на Единно здраве/One Health [Vankova, 2022, 2023(a); 2023 (b)], който служи като база за разработването на интегративен модел „Единно здраве и морска индустрия“.

Концепцията „Единно здраве“ – същност и развитие

Подходът „Единно здраве“ (One Health) се основава на разбирането, че здравето на хората, животните и околната среда са неразривно свързани. Концепцията се развива активно през последните две десетилетия и е официално подкрепена от международни организации като WHO, FAO и UNEP [WHO, 2022; FAO, 2021; UNEP, 2023].

„Единно здраве“ не представлява самостоятелна дисциплина, а рамка за интердисциплинарно взаимодействие, която интегрира медицина, ветеринарна медицина, екология, инженерни и социални науки. Основният ѝ принцип е, че комплексните здравни проблеми изискват системни и координирани решения.

Съвременните обзорни анализи подчертават, че „Единно здраве“ следва да се разглежда

като оперативна рамка за управление на системни рискове, а не единствено като концептуален модел, като ключов акцент се поставя върху превенцията, трансграничния надзор и политическата координация между секторите [Adebisi, 2025].

В контекста на морската индустрия този подход е особено релевантен, тъй като морската среда функционира като резервоар на микроорганизми, корабоплаването осигурява трансгранични връзки, а техническите решения оказват директно въздействие върху екосистемите и човешкото здраве.

Антимикробна резистентност и морска среда

Антимикробната резистентност представлява глобален здравен проблем с екологично измерение. Морските екосистеми са подложени на натиск от отпадъчни води, индустриални емисии и интензивно корабоплаване, което създава условия за натрупване и селекция на резистентни микроорганизми.

Съвременни метагеномни изследвания показват, че както крайбрежните, така и офшорните морски зони могат да функционират като резервоари на гени за антимикробна резистентност, включително в райони с ограничено директно антропогенно въздействие, което поставя нови предизвикателства пред традиционния „крайбрежно-центриран“ модел на екологичен риск [Parab et al., 2025].

Баластните води на корабите също играят ключова роля за трансграничното разпространение на микроорганизми [IMO, Ballast Water Management Convention, 2020 edition]. Всички тези факти и изследвания доказват, от гледна точка на Единно здраве, АМР следва да се разглежда като резултат от взаимодействието между технологични, екологични и социални фактори, а не единствено като медицински проблем.

Устойчиви политики в морската и корабната индустрия за единно здраве

Устойчивото развитие на морската и корабната индустрия изисква интегриран политически подход, който отчита взаимовръзките между технологичните процеси, опазването на морската среда и защитата на общественото здраве. В този контекст концепцията „Единно здраве“ предоставя системна рамка за разработване на политики, насочени не само към минимизиране на екологичните въздействия,

но и към превенция на здравните рискове, включително антимикробната резистентност.

Един от ключовите елементи на устойчивите политики в морската индустрия е управлението на отпадъчните и баластните води. Регулаторни инструменти като Международната конвенция за управление на баластните води на Международната морска организация (ИМО) представляват важна стъпка към ограничаване на трансграничното разпространение на микроорганизми и инвазивни видове. Въпреки това, ефективното прилагане на подобни мерки изисква синхронизация между техническите стандарти, екологичния мониторинг и здравния надзор.

Друг съществен аспект е интегрирането на здравни критерии в процесите на проектиране и експлоатация на морска инфраструктура. Устойчивите политики следва да включват оценка на здравното въздействие (Health Impact Assessment) при изграждане и модернизация на пристанища, както и при внедряване на нови технологични решения в корабоплаването. Това позволява ранно идентифициране на потенциални рискове за работещите в сектора и за крайбрежните общности.

От гледна точка на „Единно здраве“, устойчивите политики в морската индустрия следва да насърчават и междусекторното сътрудничество между здравни, екологични и транспортни институции. Подобна координация е от особено значение за разработването на интегрирани системи за наблюдение и ранно предупреждение, които обхващат микробиологични, екологични и социални индикатори. В крайбрежни региони, където морската икономика играе ключова роля, прилагането на такива политики може да допринесе както за икономическата устойчивост, така и за подобряване на общественото здраве.

Концептуален модел „Единно здраве и морската индустрия“

Концептуалният модел, представен във **Фигура 1**, илюстрира системния характер на подхода „Единно здраве“ в контекста на морската индустрия. Моделът е структуриран около три основни взаимосвързани компонента: човешко здраве, морска екосистема и морска индустрия, които формират динамична триада на взаимодействие.



Фигура 1. Концептуален модел, илюстриращ интегративния подход „Единно здраве“ (One Health) в контекста на морската индустрия. Моделът представя взаимовръзките между човешкото здраве, морската екосистема и технологичните процеси, като подчертава ролята на антимикробната резистентност и необходимостта от устойчиви политики и интердисциплинарно управление.

Централният елемент на модела – „Единно здраве“ – символизира интегративната рамка, която обединява тези компоненти чрез координирани политики, научно сътрудничество и устойчиви технологични решения. Двупосочните връзки между компонентите подчертават, че промените в една от системите неизбежно оказват влияние върху останалите. Например, технологични решения в корабоплаването, насочени към подобряване на екологичната ефективност, могат да имат директен ефект върху качеството на морската среда и индиректен ефект върху здравето на човека.

Моделът може да бъде прилаган като аналитичен инструмент за идентифициране на ключови точки за интервенция и за планиране на устойчиви политики в морската индустрия. Той подчертава необходимостта от холистичен подход, при който здравните, екологичните и техническите аспекти се разглеждат не изолирано, а като части от единна система.

Заклучение

Морската индустрия е неразделна част от глобалните системи, които формират съвременните здравни рискове. Антимикробната резистентност и екологичните предизвикателства показват, че изолирани секторни политики са недостатъчни. Подходът „Единно здраве“ предлага интегративна рамка за устойчиво управление на тези рискове и създава основа за дългосрочно устойчиво развитие на морската индустрия.

Морската индустрия заема стратегическо място в глобалната икономика и международния транспорт, като същевременно представлява сложна екосистема на взаимодействие между човешкото здраве, морската среда и технологичните процеси. В последните години нараства осъзнаването, че рискове като антимикробната резистентност (АМР), замърсяването на морските екосистеми и трансграничното разпространение на патогени не могат да бъдат ефективно управлявани чрез изолирани секторни политики. Настоящата статия разглежда концепцията „Единно здраве“ (One Health) като интегративна рамка за разработване на устойчиви политики в морската и корабната индустрия. Анализира се ролята на морската среда като резервоар и медиатор на АМР, значението на корабоплаването за разпространението на биологични рискове и необходимостта от интердисциплинарен подход,

обединяващ техническите, природните и здравните науки.

Международната морска организация регулаторно налага нови изисквания към корабите да бъдат снабдени с модерни и ефективни пречиствателни инсталации за отпадни битови, санитни и баластни води, както и по отношение намаляване замърсяването на въздуха. В контекста на нарастващите екологични предизвикателства, Международната морска организация (ИМО) последователно внедрява стриктна регулаторна рамка, насочена към технологична модернизация на световния флот. Ключов елемент в тази стратегия е интегрирането на усъвършенствани инсталации за третиране на отпадни битови води (съгласно Приложение IV на MARPOL 73/78) и санитни води (Приложение I), гарантиращи минимизиране на антропогенния отпечатък върху морските екосистеми.

Особено критично е внедряването на Ballast Water Management Convention (BWM 2004), която задължава корабите да използват сертифицирани пречиствателни системи за предотвратяване на трансграничния трансфер на инвазивни видове и патогени — аспект с директно отражение върху глобалната парадигма „Единно здраве“ (One Health). Едновременно с това, чрез Приложение VI на MARPOL и инициативите за декарбонизация, ИМО налага нови технологични стандарти за намаляване на атмосферните емисии (NO_x, SO_x и CO₂), утвърждавайки прехода към енергийно ефективно и екологично устойчиво корабоплаване

Ограничения на изследването

Поради концептуалния характер на публикацията, резултатите не включват количествен анализ или емпирични данни. Въпреки това, използваният интердисциплинарен подход позволява формулирането на обосновани изводи и препоръки, релевантни за научни, експертни и политически дискусии.

Библиография

1. Adebisi, Y. A., et al. (2025). *Antimicrobial Resistance on Ships: A Narrative Review*. *Infectious Diseases Now*, 55.
2. European Commission. (2026). *EU action on antimicrobial resistance*. Available at: <https://health.ec.europa.eu/antimicrobial->

resistance/eu-action-antimicrobial-resistance_bg
(Accessed: 01.2026).

3. FAO. (2021). *The FAO Action Plan on Antimicrobial Resistance*. Rome.

4. International Maritime Organization. Ballast Water Management Convention. 2020 edition. IMO, London.

5. Parab, A.S., Ghose, M., Manohar, C.S. (2025) *Antibiotic-resistant bacteria in marine productive zones of the eastern Arabian Sea: Implications for human and environmental health*. Environ Pollut. 2025 Jul 7;383:126793. doi: 10.1016/j.envpol.2025.126793.

6. Shao, L., Adebisi, Y. A., & Adeola, Q. A. (2025). *Antibiotic Use and Misuse in Maritime Settings: Challenges and Implications for Global Antimicrobial Resistance Response*. Current Infectious Disease Reports.

7. UNEP. (2023). *Bracing for Superbugs: Strengthening environmental action in the One Health response to antimicrobial resistance*. Nairobi.

8. Vankova, D. (2022). *“One Health” – emergence of the idea, development and role in European social policies*. Journal of the Union of

Scientists - Varna. Medicine and Ecology Series, Vol. 1’2022; 27: 15-21.

9. Vankova, D. (2023a). *One Health – the global framework addressing regional healthcare challenges*. Scripta Scientifica Medica, Vol. 55, № 2, pp. 7-10.

10. Vankova, D. (2023b). *Circular economy for One Health – common conceptual roots and effective empirical interaction for a green future*. In: *Sustainable Development - Circular Economy, Critical Infrastructures, Green Transition*, Proceedings of the XVIII International Scientific Conference, IBS Press, pp. 102-115.

11. World Health Organization. (2022). *One Health Joint Plan of Action (2022–2026)*. WHO, Geneva.

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



ПРИСТАНИЩАТА ВАРНА И БУРГАС НА 120 ГОДИНИ: ИНСТИТУЦИОНАЛНА ПАМЕТ, ТЕХНОЛОГИЧЕН НАПРЕДЪК И КУЛТУРНА РЕПРЕЗЕНТАЦИЯ

Петър Ванков

PORTS OF VARNA AND BURGAS AT 120: INSTITUTIONAL MEMORY, TECHNOLOGICAL PROGRESS, AND CULTURAL REPRESENTATION

Petar Vankov

ABSTRACT: In 2023 and 2026, Bulgaria marks the 120th anniversaries of its two major seaports – Burgas and Varna. This article offers a comparative analysis of their historical evolution, technological modernization, and cultural representation, with a particular focus on the role of commemorative postage stamps as instruments of institutional memory. The study applies an interdisciplinary approach combining historical overview, visual semiotic analysis of philatelic issues, and evaluation of infrastructural indicators. Findings reveal that the Port of Burgas has been actively commemorated through cultural and visual means – including two postage stamps issued in 2003 and 2023 – whereas the Port of Varna, despite its historical significance, lacks a dedicated philatelic release. The paper emphasizes the function of visual communication in shaping public and institutional memory and proposes specific cultural initiatives for Varna's upcoming jubilee in 2026. The study contributes to the discourse on industrial heritage, visual history, and the cultural function of the postage stamp as a document of national identity.

Key words: ports, Varna, Burgas, jubilee, philately, industrial heritage, cultural memory, postage stamps

Въведение

През 2023 и 2026 г. се отбелязват съответно 120 години от откриването на Пристанище Бургас и Пристанище Варна – двата най-големи морски порта на България. Построени почти едновременно, пристанища Варна и Бургас възбуждат индустриалната амбиция на новоосвободената българска държава и формират ключови геоикономически и културни оси на модернизацията. Тези юбилеи представляват не просто отбелязване на календарна дата, а възможност за културна рефлексия, институционална равностойност и историческо преосмисляне. Статията прави сравнителен анализ на тяхното историческо развитие, технологична модернизация и културна репрезентация, като обръща особено внимание на ролята на юбилейните пощенски марки като средство за институционална памет. Използван е интердисциплинарен подход, включващ исторически преглед, визуално-семиотичен анализ на филателни издания, и оценка на инфраструктурни показатели. Анализът показва, че докато Пристанище Бургас активно отбелязва юбилеите си чрез визуални и културни

средства – включително две пощенски марки (2003 и 2023 г.), Пристанище Варна все още не е представено с аналогично филателно издание, въпреки богатата си история и предстоящата годишнина през 2026г. Текстът подчертава значението на визуалната комуникация в създаването на публична и институционална памет, като предлага конкретни идеи за културно отбелязване на юбилея на варненското пристанище. Изследването има принос към темите за индустриалното наследство, културната памет и ролята на пощенската марка като документ на националната идентичност.

Целта на настоящата научна публикация е да направи сравнителен анализ между двете пристанища – исторически, технологичен и културен, с акцент върху начините, по които държавата, местните общности и визуалните медии (вкл. пощенски марки) репрезентират тази част от българското индустриално и технологично наследство.

Методология

Изследователският подход на статията комбинира сравнителен технологичен анализ

и качествен визуално-семиотичен анализ. Използвани са първични визуални източници (пощенски марки, графични блокове), официални публикации и историко-архивни данни, допълнени с вторичен анализ на научна и нормативна литература. Изследването интерпретира марките като инструменти на културна памет и визуална идентичност, прилагайки понятиен апарат от областта на инженерните науки, културологията, визуалната комуникация и индустриалната история.

1. Исторически паралели: Бургас и Варна

Идеята за създаване на модерни търговски пристанища във Варна и Бургас възниква в края на XIX век като част от по-широкия проект за индустриализация и свързаност на следосвобожденска България. До този момент търговията се осъществява главно чрез неудобни кейове и плажни платформи, което ограничава обема на външната търговия. С Указ №5 от 1894 г. се взема решение за изграждане на пристанища по най-съвременните за времето технологии, с държавно финансиране и чуждестранна инженерна експертиза.

Пристанище Бургас е открито официално на 18 май 1903 г. и се счита за първото държавно търговско пристанище в страната. Изградено с участието на белгийски инженери и използвайки нови за времето бетонни технологии, пристанището бързо се превръща във врата за износ на зърно, сол, въглища и метали от Южна България. Неговото стратегическо разположение и връзката с железопътната мрежа способстват за бързото му развитие.

Името „Бургас“ не се свързва единствено с пристанището – то е и името на първия търговски параход под български флаг, придобит непосредствено след Освобождението. Закупен през 1879 г. от Русия от името на новосъздадената Българска държава, „Бургас“ поставя началото на съвременния морски флот на страната.

Параходът е построен в Англия и преди да стане собственост на България, плава под руско знаме. След придобиването му е преименуван в чест на южното морско пристанище, което тепърва предстои да се утвърди като индустриален център.

Плавателният съд е използван за търговски превози по Черноморието – основно между Бургас, Варна, Констанца, Одеса и Истанбул. Той играе важна роля в първите години на възстановяване на икономическите връзки след Освобождението, като транспортира товари и пътници. „Бургас“ остава не просто кораб – той се превръща в национален символ на амбицията за самостоятелна морска търговия и икономическа независимост [3; 6-8].

Пристанище Варна, макар и съществувало като търговски кей преди Освобождението, също е реконструирано и официално открито като модерно търговско пристанище през 1906 г. (с началото на строителството около 1903 г.). Варненският порт е ориентиран както към гражданска търговия, така и към военноморската инфраструктура. Благодарение на близостта си до Дунав и връзката с железопътния възел, Варна се утвърждава като северен морски център с широки международни контакти [1].

И двете пристанища са свидетели на значими социални, политически и икономически промени: индустриализация през 30-те, милитаризация и бомбардировки през Втората световна война, национализация и разширяване през социализма, приватизация и либерализация след 1990-те. В този смисъл пристанищата във Варна и Бургас не са само логистични точки – те са огледало на българската модерност и технологично развитие.

2. Технологични паралели: пристанища Бургас и Варна

Сравнението между Пристанище Варна и Пристанище Бургас не може да бъде пълно без поглед към тяхното технологично и инфраструктурно развитие. И двете пристанища претърпяват значителни трансформации в хода на XX и XXI век, отразявайки както глобалните тенденции в морския транспорт, така и националните инвестиционни приоритети. Таблицата по-долу представя ключови индикатори на капацитет, модернизация и логистична функция, които очертават текущия профил на двата порта и показват сходства, различия и перспективи за развитие (Таблица 1).

Таблица 1: Технологични паралели между Пристанище Варна и Пристанище Бургас - инфографика с линии на развитие

Показател	Пристианище Варна	Пристианище Бургас
Година на откриване	1906 (строителство от 1903)	1903
Дълбочина на кейовете до	11.5 – 14.5 м	11.5 – 14.2 м
Обща кейова линия	над 5.7 км	над 3.1 км
Терминали	Търговски, Пътнически, Фериботен, Контейнерен, Насипни товари	Контейнерен, Насипни, Нефтен, Пристанищен терминал „Изток“
Годишен товарооборот (2022)	~8.9 млн. тона	~11.6 млн. тона
Инвестиции (последните 10 г.)	>300 млн. лв.	>400 млн. лв.
Дигитализация	Интелигентна информационна система за управление на корабопотока	Система за сателитен мониторинг и електронна логистика

3. Юбилейни отбелязвания: Бургас и предложения за Варна

През 2023 г. Бургас тържествено отбеляза 120 години от създаването на пристанището с редица събития, включително издаване на юбилейна пощенска марка (художник Георги Янков), документален филм, изложба и кръгла маса, организирани съвместно с Община Бургас и Пристанище Бургас ЕАД. Тези действия ясно позиционират пристанището като културен и инфраструктурен символ на съвременното развитие [3,4].

За настоящата 120-годишнина на Пристанище Варна през 2026 г., вече е направена първа крачка чрез включването на темата в традиционното 27-мо издание на Календар „Стара Варна“. Календарът съдържа 13 картини изобразяващи пристанището от първите години на XX век. За първи път са включени и стихове на варненски поети, автор на картините е варненската художничка Юлия Бузилова. Това създава основа за последващо развитие на честванията, които ще обхванат цялата 2026 година [4]. А защо не и създаване на юбилейна пощенска марка и за Пристанище Варна?! Такъв подход ще осигури не само институционална видимост, но и по-широка културна ангажираност с темата и със

запазване на морската история в паметта на поколенията.

4. Кой и как създава паметта? Филателията и визуалната репрезентация

Пощенската марка е не само платежно средство, а културен артефакт и визуален носител на национална идентичност [2]. В България юбилейните марки, особено тези, посветени на инфраструктурни и индустриални обекти, играят ключова роля в институционализирането на паметта. Те маркират не само хронология, но и културно отношение към събитията.

Пристианище Бургас е уникален случай, в който са издадени две последователни юбилейни марки – през 2003 и 2023 г. Първата, създадена от художника Христо Панев, е част от възпоменателната традиция след 1989 г., когато започват да се търсят нови форми за утвърждаване на икономическите постижения на държавата. С характерната си индустриално-реалистична стилистика и съдържаща цветова палитра, тази марка представя стабилността и важността на пристанищната инфраструктура в периода на преход. Втората марка, по повод 120-годишнината, е дело на проф. Георги Янков

(оригиналът се съхранява в Националната художествена академия). Тя впечатлява със съвременен визуален език, богат художествен фон и композиционно развитие. Образите на съвременното пристанище са свързани с архивни препратки, а цветът и формата внушават дигитализация, мобилност и свързаност. Този подход е не просто естетическо обновление, а стратегическо визуално послание за бъдещето на българската логистика.

Илюстрациите от двете марки свидетелстват за разликата в стилистичния подход и целевата комуникация. Докато марката от 2003 г. излъчва институционална гордост, тази от 2023 г. търси отвореност и публично въздействие. Това е ясен пример за еволюцията на културната памет чрез филателията.

Пристанище Варна, макар и с дълга история, все още не е било обект на специфична юбилейна марка. Съществуват филателни издания с изгледи от града (1980, 1995), но те не са насочени към пристанището като институция. Това подчертава необходимостта през 2026 г. – при 120-годишнината – Варна също да бъде представена в културната визуална памет чрез ново филателно издание. Така ще се постигне по-добър баланс в репрезентацията на морските портове в България и ще се затвърди ролята на филателията като инструмент на държавна символика и културна комуникация.

Заклучение

120-годишнините на Пристанище Варна и Пристанище Бургас са не само индустриални и търговски събития, а възможности за културна комуникация за миналото и бъдещето. Докато Бургас вече реализира богата програма, включително и филателно отбелязване, Варна тепърва навлиза в своя юбилеен цикъл. Време е това събитие да бъде използвано не само за отчет, но и за вдъхновяваща визия и обществена ангажираност, която да свърже поколенията

чрез образи, изложби, архиви и марки – носители на памет и модерност. Това честване отразява дългогодишните усилия на пристанищните оператори и служители за това пристанищата ни да бъдат безопасни и високотехнологични.

Библиография

1. Balgarsko natsionalno radio – Varna. (2020). *Kalendar „Stara Varna“ otbelyazva 120 godini ot pristanishteto*. Available at: <https://bnr.bg/varna/post/102245113>
2. Boncheva, P., Vankova, D. (2025) Semi-postal stamps as health promotion tools. *Breast cancer*, 2025. J of IMAB. 2025 Jul-Sep;31(3), J of IMAB. 2025 Jul-Sep;31(3),6327-6330, <https://www.journal-imab-bg.org>.
3. Bulgarski poshti EAD. (2003). *Filatelen bjuletin № 6/2003 – 100 godini Pristanishte Burgas*. Sofia.
4. Bulgarski poshti EAD. (2023). *Filatelen bjuletin № 8/2023 – 120 godini Pristanishte Burgas*. Sofia.
5. Kalendar „Stara Varna“. (2020). *27-mo izdanie: „120 godini ot otkrivaneto na modernoto varnensko pristanishte“*. Varna.
6. Ministerstvo na transporta i saobshteniyata na Republika Balmariya. (2023). *120 godini Pristanishte Burgas*. Available at: <https://www.mtc.government.bg>
7. Pristanishte Burgas EAD. (2023). *Yubileyna programa za 120 godini ot sazdavaneto na pristanishteto*. Burgas.
8. Regionalen istoricheski muzey – Burgas. (2023). *Arhivni material i ekspozitsii za istoriyata na pristanishteto*. Burgas.

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



СИГУРНОСТ НА МЕДИЦИНСКИТЕ AI СИСТЕМИ: ПРЕГЛЕД НА АДВЕРСИАЛНИТЕ АТАКИ И УЯЗВИМОСТИ

Живко Пейчев

SECURITY OF MEDICAL AI SYSTEMS: A REVIEW OF ADVERSARIAL ATTACKS AND VULNERABILITIES

Zhivko Peychev

ABSTRACT: The rapid adoption of artificial intelligence (AI) in clinical practice is transforming modern medicine through automated diagnostics, disease prediction, and personalized therapeutic approaches. Despite its significant potential, medical AI systems exhibit serious vulnerability to adversarial attacks—deliberate manipulations of input data that can lead to systematic errors in diagnostic decisions. This article provides an in-depth analysis of the nature of such attacks, their applicability in the medical domain, real-world and experimentally demonstrated cases, as well as the ethical, legal, and clinical implications of these vulnerabilities. Current defense mechanisms and future research directions necessary to ensure the safety and reliability of medical AI systems are also discussed.

Keywords: adversarial attacks, AI diagnostic models, AI security in healthcare, medical AI systems,

Въведение

Изкуственият интелект значително промени облика на съвременната медицина и постави нови стандарти в здравеопазването, намирайки приложение в образната диагностика, анализа на електронни здравни досиета, предиктивна медицина и клинично вземане на решения. Алгоритми за дълбоко обучение демонстрират точност, която може да се сравни или надхвърли тази на специалисти в определени диагностични задачи. Този напредък обаче поражда нов вид рискове, с които традиционната медицинска практика досега не се е сблъсквала. Един от най-съществените и недостатъчно изследвани характеристики на AI моделите е сигурността. За разлика от класическия медицински софтуер, AI системите разчитат на статистически зависимости в данните, което ги прави особено чувствителни към умишлено създадени входни смущения. Адверсиалните атаки използват тази уязвимост, компрометирайки диагностични решения без видими индикации за манипулация.

По своята същност, адверсиалната атака включва умишлена манипулация на входните данни към AI системата, така че тя да вземе грешно решение, без това да е очевидно за човека [5,6]. Важно е да се отбележи, че в

медицината, данните от една такава система могат да изглеждат „нормални“ за лекаря, същевременно AI моделът да ги „вижда“ по различен начин. В следствие на това, резултатът може да е грешна диагноза, пропуснато заболяване или фалшива тревога.

Цел

Целта на тази статия е да представи систематичен и критичен анализ на адверсиалните атаки срещу медицински AI системи, подчертавайки тяхната значимост за клиничната практика и необходимост от грижа за сигурността като ключов елемент при разработка и внедряване на подобни системи.

Историческо развитие

Адверсиалните атаки са въведени в литературата по машинно обучение като феномен, при който минимални промени във входните данни водят до значителни отклонения в изхода на модела [4]. Първоначално наблюдавани в компютърното зрение, те бързо се превръщат в ключов проблем за сигурността на невронните мрежи. В медицински контекст този проблем се задълбочава, тъй като диагностичните модели често работят в условия на висок риск и ниска допустима честота на грешки. „Дори единична грешка, индуцирана

от адверсиална атака, може да има директни последствия за здравето или живота на пациента“ [1].

Уязвимост на дълбоките невронни мрежи

Основна причина за уязвимостта на AI моделите се крие в начина, по който те интерпретират данните. За разлика от човешкото възприятие, невронните мрежи разчитат на високоизмерни представяния, при които малки числови отклонения могат да променят значително вътрешното представяне на входа. Медицинските изображения, например, съдържат милиони пиксели, всеки от които допринася за крайното решение на модела. Това създава среда, в която прецизно оптимизирани смущения могат да „пренасочат“ решението на алгоритъма, без да променят визуалното възприятие на изображението за човешкия наблюдател. В **Таблица 1.** е представена класификация на адверсиалните атаки в медицината, обхващаща основните уязвими области — образна диагностика, таблични и времеви данни, както и клинични AI асистенти.

Таблица 1. Класификация на адверсиални атаки в медицината

Вид атака	Описание	Примери за данни/системи	Потенциален ефект
Атаки върху образна диагностика	Най-интензивно изследваните атаки, насочени към системи за анализ на медицински изображения. Чрез добавяне на минимален шум моделите могат да бъдат подведени.	Рентгенови снимки, CT, MRI, хистопатологични изображения	Фалшиво отрицателни или фалшиво положителни резултати (напр. пропускане или погрешно откриване на рак)
Атаки върху таблични и времеви медицински данни	По-слабо изследвани, но критични атаки върху числови данни. Малки промени в стойностите могат да повлияят на анализа.	Лабораторни резултати, жизнени показатели, времеви серии от мониторинг устройства	Неправилна класификация на риска или неподходяща терапевтична препоръка
Атаки върху клинични AI асистенти	Атаки чрез манипулиране на входния контекст или вмъкване на подвеждаща информация в системи за клинична подкрепа.	Системи за подпомагане на клинични решения, медицински чат-боти	Генериране на некоректни медицински съвети, особено рисково в спешната медицина

От изложената в **Таблица 1.** систематизирана класификация на адверсиалните атаки в медицината, най-съществено внимание в научната литература се отделя на атаките върху

образната диагностика, където дори минимални изменения в данните могат да доведат до съществени диагностични грешки, включително фалшиво отрицателни или фалшиво положителни резултати. За разлика от тях, атаките върху таблични и времеви медицински данни са по-слабо изследвани, но не по-малко критични, тъй като могат да повлияят пряко върху оценката на риска и избора на терапия чрез незабележими промени в числовите показатели. Особено внимание заслужават и атаките върху клиничните AI асистенти, при които манипулирането на входния контекст може да доведе до генериране на подвеждащи или дори опасни медицински препоръки. Като цяло, анализът подчертава, че независимо от различията в типовете данни и системи, всички категории атаки имат потенциал да компрометират надеждността на медицинските AI решения, което ги прави съществен риск за качеството и безопасността на здравните грижи.

Реални и експериментални случаи, доказани в литературата

Адверсиалните атаки представляват съществено предизвикателство пред надеждността на съвременните модели за машинно обучение, особено в чувствителни области като медицинската диагностика. В последните години редица изследвания демонстрират както уязвимостите на тези модели, така и възможностите за тяхната защита. Анализът на експерименталните данни подчертава уязвимостта на медицинските модели за машинно обучение към адверсиални атаки, както и потенциала на защитните механизми за повишаване на тяхната устойчивост. В **Таблица 2.** са обобщени ключови експериментални резултати от съществуващите изследвания.

Таблица 2. Доказани експериментални случаи, публикувани в литературата:

Автори	Обект на изследване	Метод	Основно наблюдение
Finlayson et al. (2019)	Диагностика на пневмония	Fast Gradient Sign Method	Над 90% от атаките водят до неправилни предсказания на модела
Tsai et al. (2023)	Онкологична класификация	Генеративни цели	Моделът става по-неточен при атака
Rudnitskaya & Poltavtseva (2023)	Защитни слоеве	Multi-layer defense	Моделът е по-устойчив на атаки

Изложените в **Таблица 2.** експериментални изследвания демонстрират значителното въздействие на адверсиалните атаки върху различни приложения на машинното обучение в медицината. Едно от най-цитираните експериментални изследвания (манипулация на рентгенови изображения) демонстрира, че AI система за диагностика на пневмония може да бъде подведена с над 90% успех чрез минимални пикселни промени, които са практически невидими за радиолози [1]. В областта на онкологичната класификация генеративните подходи показват съществено понижаване на точността на моделите [2]. Същевременно, изследванията върху защитни механизми показват, че прилагането на многослойни защити може значително да подобри устойчивостта на системите срещу подобни атаки [4].

COVID-19 и уязвими диагностични модели

По време на пандемията множество AI модели бяха разработени за автоматично откриване на COVID-19 от CT и рентгенови изображения. Последващи анализи показват, че значителна част от тези модели са изключително уязвими към адверсиални атаки, което постави под въпрос тяхната клинична надеждност.

Клинични, етични и правни аспекти на сигурността в медицинския изкуствен интелект

С развитието на изкуствения интелект в здравеопазването все по-ясно се очертават не само неговите ползи, но и редица рискове, свързани със сигурността, етиката и регулацията. В този контекст адверсиалните атаки представляват конкретен пример за уязвимости, при които манипулацията на входните данни може да доведе до сериозни грешки в диагностиката. Тези предизвикателства поставят на изпитание доверието в AI системите и изискват цялостен подход за тяхното управление.

Клинична безопасност

Един от най-съществените рискове, изхождащи от уязвимостта на AI моделите, е свързан с клиничната безопасност. Грешна диагноза, резултат от адверсиална атака, може да има тежки последствия – от забавяне на лечението до прилагане на неподходяща терапия или дори извършване на ненужни инвазивни процедури. При тези обстоятелства, сигурността

на алгоритмите се явява пряк фактор, определящ здравословното състояние и безопасността на пациентите.

Етична отговорност

Наред с клиничните рискове възникват и фундаментални етични въпроси. Кой носи отговорност, когато AI система допусне грешка? Дали това е разработчикът на модела, медицинската институция, която го използва, или самият лекар? Липсата на ясно дефинирани отговорности създава несигурност и възпира по-широкото внедряване на тези технологии в реалната клинична практика.

Регулаторни предизвикателства

Настоящите регулаторни рамки често изостават от бързото развитие на технологиите. В много случаи не се изисква задължително тестване на AI системите срещу адверсиални атаки, което създава сериозни пропуски в процеса на сертификация на медицински софтуер. Това подчертава необходимостта от актуализиране на стандартите и въвеждане на по-строги изисквания за сигурност.

Методи за защита и повишаване на устойчивостта

За да се минимизират рисковете, свързани с използването на AI в медицината, се разработват различни подходи за защита и подобряване на устойчивостта на моделите.

Adversarial training

Един от основните методи е обучението на моделите с т.нар. атакувани (adversarial) примери. Този подход подобрява способността на системата да разпознава и устоява на манипулирани входни данни. Въпреки това, той често води до компромис с точността и изисква значително повече изчислителни ресурси.

Обясним изкуствен интелект (Explainable XAI)

Обяснимият изкуствен интелект предлага възможност за по-добра прозрачност на решенията, вземани от алгоритмите. Клиницистите могат да проследят логиката зад дадена диагноза, което улеснява откриването на аномалии или потенциални манипулации. Това е ключов елемент за изграждане на доверие в AI системите.

Human-in-the-loop подходи

Интегрирането на човешка експертиза в процеса на вземане на решения остава един от най-надеждните механизми за контрол. Т.нар. human-in-the-loop подходи гарантират, че крайната дума има медицинският специалист, което значително намалява риска от неконтролирани грешки.

Бъдещи направления за изследване

За да се гарантира безопасното и ефективно използване на AI в здравеопазването, са необходими допълнителни усилия в няколко ключови области: разработване на стандартизирани тестове за устойчивост на AI модели, въвеждане на ясни регулаторни изисквания за сигурност, насърчаване на интердисциплинарни изследвания, обединяващи медицина, киберсигурност и изкуствен интелект.

Заключение

Адверсиалните атаки представляват системен риск за медицинските AI системи, който не може да бъде игнориран. Докато технологията предлага значителни ползи, нейната сигурност трябва да бъде третирана като неразделна част от клиничната надеждност. Интеграцията на AI в медицината предлага огромен потенциал, но също така изисква внимателно управление на рисковете. Това може да се гарантира единствено чрез комбиниране на технически, етични и регулаторни подходи. Без подобни мерки рискът от внедряване на уязвими системи ще продължи да нараства.

Литература

1. Finlayson, Samuel G., et al., 'Adversarial attacks on medical AI: a health policy challenge', *Science*, 363/6433 (2019), 1287–1289.
2. Goodfellow, Ian J., Jonathon Shlens, and Christian Szegedy, 'Explaining and Harnessing Adversarial Examples', *arXiv* (2015) <https://arxiv.org/abs/1412.6572> [accessed 20 March 2026].
3. Kurakin, Alexey, Ian Goodfellow, and Samy Bengio, 'Adversarial Examples in the Physical World', *arXiv* (2016) <https://arxiv.org/abs/1607.02533> [accessed 20 March 2026].
4. Rahman, Ashiqur, et al., 'Security threats to deep learning in medical IoT', *IEEE Internet of Things Journal*, 7/12 (2020), 11520–11535.
5. Rudnitskaya, Ekaterina A., and Marina A. Poltavtseva, 'Adversarial machine learning protection in medical imaging', *PMC* (2023) [online database].
6. Tsai, Min-Jen, et al., 'Adversarial attacks on medical image classification', *Cancers*, 15/17 (2023), 4228.

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



ОПРЕДЕЛЯНЕ НА АНТИМОН(III) И АНТИМОН(V) ЧРЕЗ КАТОДНА ИНВЕРСИОННА ВОЛТАМПЕРОМЕТРИЯ

Красимира Станчева, Виктория Трифонова, Чанд Паша, Петя Василева

CATHODIC STRIPPING VOLTAMMETRIC ANALYSIS OF ANTIMONY(III) AND ANTIMONY(V)

Krasimira Stancheva, Viktoria Trifonova, Chand Pasha, Petia Vasileva

ABSTRACT: A simple and sensitive method for the simultaneous determination of Sb(III) and Sb(V) has been performed using cathodic stripping voltammetry technique at a mercury-film electrode. The elements studied can be determined due to the difference in their half-wave potentials: -1200 mV for antimony(III) and -1000 mV for antimony(V), supporting electrolyte 0.1M HNO₃. The calibration plots are obtained for all the metals individually in the ranges of 100-300 ppb for Sb(III) and in the range of 100-400 ppb for Sb(V). The detection limits and quantitation limits are found to be as follow: for Sb(III): 0.200 µg/L and 0.606 µg/L; for Sb(V): 0.150 µg/L and 0.454 µg/L. This method is extremely sensitive and can be used to determine antimony(III) and antimony(V) having concentrations ppb in real samples such as seawater.

Key words: Cathodic stripping voltammetry, determination of antimony(III) and antimony(V), seawater.

Introduction

Antimony is a naturally occurring element and is ubiquitous in the aquatic environment as a result of natural processes such as rock weathering, soil runoff, atmospheric deposition, and human activities [1, 2]. Antimony exists mainly as antimony(V) and, less frequently, as antimony(III) in the environment, biological and geochemical samples [1, 2]. Soluble antimony occurs in trivalent, pentavalent forms, and organic antimony [3]. Global antimony reserves exceed 2 million tons and are found in many countries.

Antimony is used in the production of fire-resistant coatings, enamels, ceramics, alloys, as well as in the composition of various paints, varnishes, and rubbers. Current global production of antimony is around 140,000 tons per year, with China being the largest producer in the world (48% of global production) [1]. In industry, antimony has been widely used for years in the production of alloys to increase the strength of materials [1]. Nowadays, antimony is used in large quantities as a fireproof additive in the textile industry, ceramics, semiconductors [3], battery grids, cable sheathing, photovoltaic glass for solar cells, and other industries [4], and even in medicine [1].

Industries associated with antimony typically produce wastewater or solid waste contaminated

with antimony and its compounds. Nearly 3.8×10^{10} g of antimony is released into the environment from industrial plants each year [5]. Antimony and many of its compounds are toxic. From a clinical point of view, antimony poisoning is very similar to arsenic poisoning [6]. The toxicity of antimony depends on its chemical form. The toxicity of inorganic antimony is much greater than that of organic antimony species, and antimony(III) is about ten times more toxic than antimony(V) [1, 3, 7, 8]. Accordingly, antimony has been included in the list of thirteen metal ion pollutants in wastewater by the US Environmental Protection Agency (USEPA) since 1978. The European Union (EU) [1, 2, 8, 9] also recognizes that antimony and its compounds should be considered contaminants of preliminary concern. As hazardous contaminants, antimony and its variants often cause serious concerns for human health and other environmental issues [3, 4].

Antimony is a brittle element, so contaminating dust may be formed during its processing. Dermatitis, rhinitis, upper respiratory tract inflammation, and conjunctivitis have been observed in workers exposed to antimony dust. Pneumoconiosis, sometimes combined with obstructive pulmonary changes, has been described after prolonged exposure. Continuous intake of low doses of this metal can cause diarrhea, vomiting, and

stomach ulcers. Transient purulent skin infections have been observed. The maximum permissible concentration in the air is 0.5 mg/m^3 . Antimony trioxide can cause damage to heart function, which can be fatal.

Therefore, the study of antimony species is very important for environmental protection, as the toxicity, biological and electrochemical reactive behaviour of the element depends on its oxidation state.

Various instrumental methods for solution analysis are used to determine trace elements in environmental samples: Spectrophotometry [5, 7], flame atomic absorption spectrometry (FAAS) [10], Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES) [11], Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) [12, 13] are used for antimony analysis. Numerous studies have been described for the analysis of antimony by voltammetric analysis [14-16].

Electroanalytical methods offer important advantages, such as high sensitivity, low detection limits, relative simplicity, low cost, and portable field equipment capable of determining trace elements. For this reason, electrochemical techniques are an interesting alternative to the methods currently in use. Among the electrochemical methods described for antimony analysis are voltammetric methods. They are relatively widespread and, thanks to their accuracy and sensitivity, have contributed significantly to the determination of trace elements. Adsorption inversion voltammetry has also been used in the determination of antimony after adsorption accumulation of antimony complexes.

Cathodic stripping voltammetry is a voltammetric method for quantitative determination of specific ionic species. It is similar to the trace analysis method anodic stripping voltammetry, except that for the plating step, the potential is held at an oxidizing potential, and the oxidized species are stripped from the electrode by sweeping the potential negatively. This technique is used for ionic species that form insoluble salts and will deposit on or near the anodic, working electrode during deposition. The stripping step can be either linear, staircase, squarewave, or pulse. This method is highly effective for trace metal analysis, as it significantly enhances detection limits, allowing for the measurement of elements at levels as low as 10^{-10} to 10^{-12} mol/L . Choice of working electrode is a vital component for experiment. Traditionally, hanging mercury drop electrodes (HMDE) and mercury film

electrodes (MFE) have been used as the working electrode for electrochemical stripping analysis of Sb.

The aim of this study is to develop a new, sensitive, and reliable voltammetric method for the determination of traces of Sb(III) and Sb(V) using a mercury-film microelectrode.

Experimental

Apparatus

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



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

The electrode system is a three-in-one transducer designed as a single body electrochemical cell with a polycarbon indicator electrode, an auxiliary electrode and a reference electrode located in the same plane²³. The combination «3 in 1» electrode is a whole voltammetric 3-electrode cell in a single body. All component electrodes (work, auxiliary and reference electrodes) are placed coplanarly on top of the sensor. MFE is generated from the solution of mercury salt by electroplating. The indicator electrode surface is regenerated by polishing it with an ashless paper filter wetted with ethanol. Voltammograms are recorded in an alternating-current mode with alternating voltage amplitude. The pH is measured using an Ekspert 001, model 3 (0.1) pH meter/potentiometer (Ekoniks-Ekspert, RF) with a glass electrode.

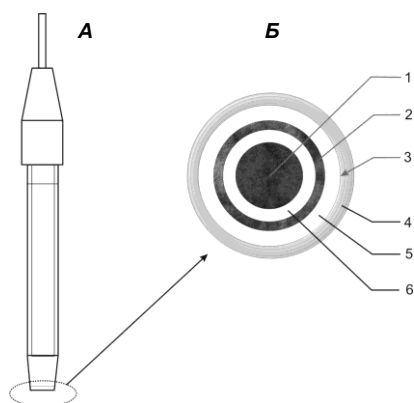


Fig. 2. «3 in 1» electrode (A) and working area (B)

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

Reagents and Solutions

All chemicals (Merck, Germany, high purity >99 %) were of analytical-reagent grade and employed without further purification. Double-distilled water was used in the preparation of the various solutions. The following reagents were used: HNO_3 ; SbCl_3 ; SbCl_5 . A stock solution of $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ at a concentration of 5 g/L; a working solution of Hg^{2+} - 100 mg/L; stock solutions of 1 g/L of Sb^{3+} and Sb^{5+} . The working solutions of standard of Sb^{3+} and Sb^{5+} solutions having concentrations 100-400 ppb were prepared with appropriate dilution.

Sampling and sample preparation

In seawater samples, it is necessary to first decompose the organic substances that interfere with the determination of metal ions. Decomposition is carried out by mineralization to wet salts.

Sampling and sample preparation are carried out according to the standard methodology. The sample of the tested seawater is taken in a clean glass container with a ground stopper or a polyethylene bottle. The container is pre-rinsed with the water being tested and filled so that there is a small amount of empty space under the stopper. The sample size for seawater is 500 mL. 50 g of seawater samples are evaporated to wet salts in quartz dishes. Portions of double-distilled water are added and quantitatively transferred to a 50 mL measuring flask. Add 25 mL of diluted background solution and 1 mL of the test solution to

the electrolytic cell and follow the specified analysis procedure.

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

Stage of analysis	Solution composition	Potential, working electrode, E_w , mV	The time of exposing, t_{exp} , s
1. Electrochemical cleaning of the electrode	0.1M HNO_3	+100	100
2. Formation of the mercury film	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, H_2O 100 mg/l, 0.1M HNO_3	-600	200
3. Electrochemical pre-concentration of cadmium and zinc	0.1 M HNO_3	-600	200

The calibration curves were obtained by sequentially adding 1, 2, 3, 4, and 5 mL of standard solutions containing Sb(III) and Sb(V) (100-500 ppb) were added to five beakers containing 25 mL of 0.1 N HNO_3 background electrolyte and 7-8 drops of 100 mg/L $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. The voltammetric curves were recorded under optimal conditions – Table 1. The tested seawater samples are filtered through a "blue tape" filter. They are stored in a refrigerator and 24 hours before the determination of metals, the samples are tempered to room temperature. Place 25 mL of 0.1 N HNO_3 electrolyte and 7-8 drops of 100 mg/L $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in the electrolytic cell. Add 1 mL of seawater sample. Immerse the electrode in the solution. Record the voltamperograms. Calculate the concentrations using the equations from the calibration graphs. All measurements are performed at room temperature and with 5 parallel samples.

Results and Discussion

Selection of optimal conditions for conducting the analysis is presented in Table 2.

Table 2. Potentials of the peaks of the studied elements.

Elements	Potential of the peak, mV	$E_{1/2}$, mV, 0.1 M HNO ₃
Sb(III)	From -1300 to -1100	-1200
Sb(V)	From -1100 to -900	-1000

The elements studied can be determined jointly due to the difference in their half-wave potentials. Qualitative analysis is generally limited due to difficulties associated with accurately measuring the half-wave potential values for substances with similar properties, background interference, etc. The optimal current range is 2–200 μ A. The electrochemical cleaning time of the electrode is 300 s. The optimal time range for the accumulation of the detectable elements on the electrode is 300 ÷ 600 sec.

The background electrolyte most commonly used for voltammetric determination of antimony(III) and antimony(V) is a solution of hydrochloric acid or a mixture of hydrochloric acid and potassium chloride solutions. In this thesis, 0.1 M nitric acid was used.

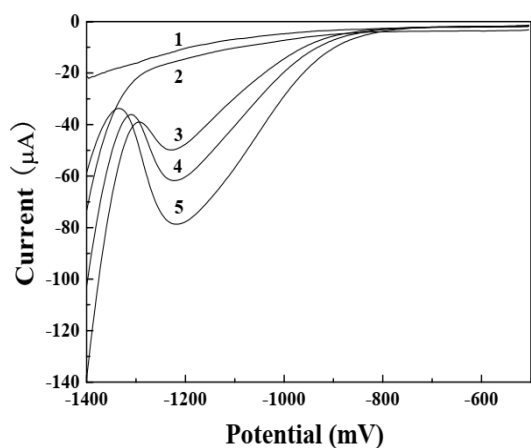


Fig. 3. Voltamperograms of standard antimony(III) solutions. 1) 0.1M HNO₃, 2) Hg(NO₃)₂, 3)-5) 100-300 ppb Sb(III).

Scanning cathodic voltammetry was used to determine Sb(III) and Sb(V) concentrations in ppb. The peaks from the scan are proportional to the concentration of Sb(III) and Sb(V), which shows that the method allows the determination of

antimony traces. Figure 3 shows voltammetric curves of standard antimony(III) solutions against a background of 0.1M HNO₃. The solutions have concentrations of 100, 200, and 300 ppb Sb(III).

Figure 4 shows voltammograms of standard antimony(V) solutions against a background of 0.1M HNO₃. The solutions have concentrations of 100, 200, 300, and 400 ppb Sb(V).

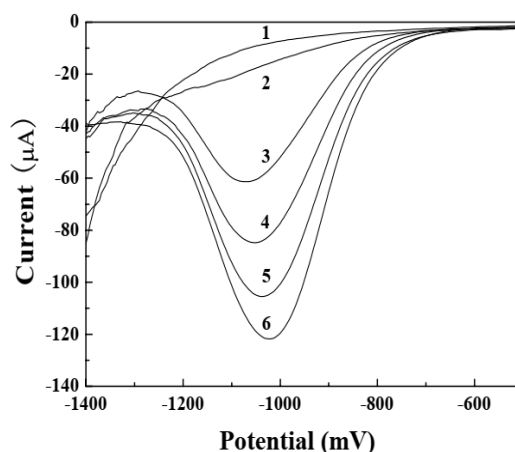


Fig. 4. Voltamperograms of standard antimony(V) solutions. 1) 0.1M HNO₃, 2) Hg(NO₃)₂, 3)-6) 100-400 ppb Sb(V).

The linear ranges of the calibration curves for antimony(III) and antimony(V) were determined by recording the peaks of a series of standard solutions with increasing concentrations of the determinable ions in a background electrolyte of 0.1M HNO₃ and the specified optimal conditions of analysis. In four electrolytic cells, 100, 200, 300, and 400 ppb standards of the analyte were added to the background, respectively, and after recording the voltammetric curves, the peak heights were measured (Figures 3 and 4). Calibration graphs were constructed from the experimental data, the linear regions were found, and the equations of the straight lines were determined, as well as the detection limit and the determination limit of the determinable ions.

Figures 5 and 6 show the calibration curves for antimony(III) and antimony(V), respectively. The concentrations of the samples studied were determined from the equations of the curves.

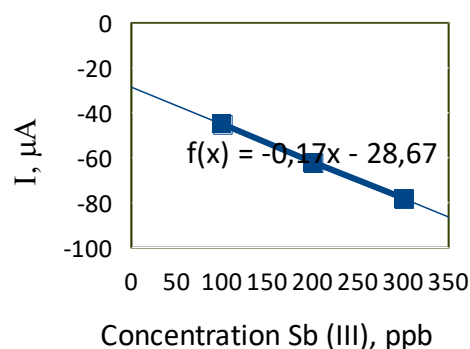


Fig. 5. Calibration graph of a standard series of antimony(III).

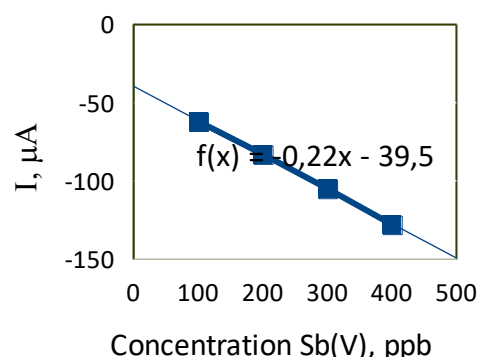


Fig. 6. Calibration graph of a standard series of antimony(V).

The detection limits and determination limits of the ions are determined from the slope of the calibration curve and the standard deviation of the blank sample background electrolyte—Table 3.

Table 3. Metrological characteristics of the method.

Standards	Limit of detection (μg/L)	Limit of quantitation (μg/L)
Sb(III)	0.200	0.606
Sb(V)	0.150	0.454

Limit of detection ($LOD = 3.3 \times \sigma/S$)

Limit of quantification ($LOQ = 10 \times \sigma/S$)

σ - standard deviation of blank sample, μg/L

S - slope of calibration curve.

The standard deviation of the blank sample was calculated for five parallel measurements.

The accuracy and precision of the method were achieved by analyzing model solutions containing 200 ppb standards of the analytes. The results are presented in Table 4.

Table 4. Analysis of model solutions containing 200 ppb of analyte standards.

Standard 200 ppb	Determined concentration $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Sb(III)	198.20 ± 3.20	1,4
Sb(V)	199.09 ± 4.38	1,91

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

To assess the risk of contamination with these toxic species, an analysis of seawater was conducted, and the data were compared with the maximum permissible concentrations for the respective samples (Table 5).

Table 5. Experimental data from the determination of Sb(III) and Sb(V) in seawater.

Samples	Found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (ppb)	RSD $S_r = (S/\bar{x}) \times 100$ (%)
Sb(III)	7.47 ± 2.91	33,92
Sb(V)	4.55 ± 2.62	50,04

Conclusions

Cathodic stripping voltammetry has been developed for the determination of Sb(III) and antimony(V). Under the optimal conditions alternating-current voltammograms were recorded and the concentrations were determined by calibration graph method. The results obtained show that the method offers advantages as easy sample pretreatment, good selectivity, sensitivity, reproducibility and linearity. The method is used for determination of antimony(III) and antimony(V) in real samples such as seawater.

References

1. Filella M., N. Belizile, Y.-W. Chen, 2002 "Antimony in the Environment: a Review

Focused on Natural Waters: I. Occurrence" *Earth-Science Review*, 57, p. 125.

2. Filella M., N. Belizile, Y.-W. Chen, 2002 "Antimony in the Environment: a Review Focused on Natural Waters: II. Relevant Solution Chemistry" *Earth-Science Review*, 59, p. 265.

3. Kang M., T. Kameib, Y. Magara, 2003 "Comparing Polyaluminum Chloride and Ferric Chloride for Antimony Removal" *Water Research*, 37, p. 4171.

4. Khadil N., S. Ahmad, A. Toheed, J. Ahmed, 2000 "Potential of Rice Husks for Antimony Removal" *Applied Radiation and Isotopes*, 52, p. 31.

5. Abbaspour A., M. Najafi, M.A. Kamyabi, 2004 "Quantitative Kinetic Determination of Sb(V) and Sb(III) by Spectrophotometric H-point Standard Addition Method" *Analitica Chimica Acta*, 505, p. 301

6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Antimony>

7. Gallignani M., C. Ayala, M.R. Brunetto, M. Burguera, J.L. Burguera, 2003 "Flow Analysis-Hydride Generation-Fourier Transform Infrared Spectrometric Determination of Antimony in Pharmaceuticals" *Talanta*, 59, p. 923.

8. Gomez Ariza J.L., E. Morales, D. Saenchez-Rodas, I. Giraudez, 2000 "Stability of Chemical Species in Environmental Matrices" *Trends in Analytical Chemistry*, 19, p. 200.

9. Ramos R.L., L.A.B. Jacome, J.M. Barron, L.F. Rubio, R.M.G. Coronado, 2002 "Adsorption of Zinc (II) from an Aqueous Solution onto Activated Carbon" *Journal of Hazardous Materials*, 90, p. 27.

10. ISO 15586:2003, Water Quality — Determination of Trace Elements Using Atomic Absorption Spectrometry with Graphite Furnace.

11. ISO 11885:2007, Water Quality — Determination of Selected Elements by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES).

12. ISO 17294-2:2016, Water Quality — Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) — Part 2: Determination of Selected Elements Including Uranium Isotopes.

13. Akoury E., C. Baroud, S. El Kantar, H. Hassan, L. Karam, 2022 "Determination of Heavy Metals Contamination in Thyme Products by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry" *Toxicology Reports*, 9, p. 1962.

14. Quentel F., M. Filella, 2002 "Determination of Inorganic Antimony Species in Seawater by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry: Stability of the Trivalent State" *Analitica Chimica Acta*, 452, p. 237.

15. Wagner W., S. Sander, G. Henze, 1996 "Trace Analysis of Antimony (III) and Antimony (V) by Adsorptive Stripping Voltammetry" *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 354, p. 11.

16. Kang A.L., L.Y. Cheng, Y. Lio, L.C. Wang, X. Chen, 2025 "Gold Copper-1,3,5-Benzene Dicarboxylate (Cu-BTC) Nanocomposite as an Electrochemical Sensor for Antimony Speciation by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV)" *Sensors*, p. 760.

Krasimira Stancheva¹,

Dr. Chand Pasha²,

Dr. Viktoria Trifonova³

Dr., Petia Vasileva⁴ Student

¹ "Prof. Dr. Assen Zlatarov" Burgas State University, Department of Chemistry
e-mail: krasimiraangelova@abv.bg

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

³ "Prof. Dr. Assen Zlatarov" Burgas State University, Department of Chemistry
e-mail: viki_trend26@abv.bg

⁴ "Prof. Dr. Assen Zlatarov" Burgas State University.



ХИМИЧНИ ЗНАЦИ И ФОРМУЛИ. ДЕЛОТО МЕНДЕЛЕЕВ

Красимира Станчева

CHEMICAL SYMBOLS AND FORMULAS. THE MENDELEEV LAW

Krasimira Stancheva

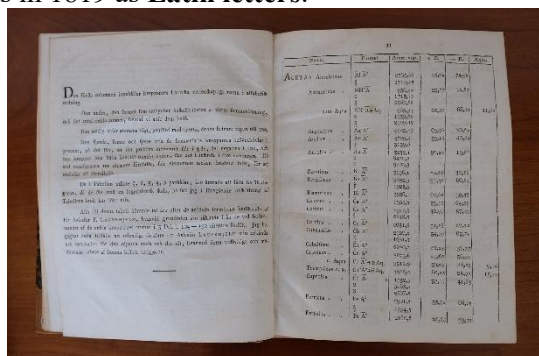
ABSTRACT: Dalton was the first to introduce symbols that were simpler than alchemical ones that emphasized that atoms have a spherical shape. Chemical symbols were introduced by Berzelius in 1819 as Latin letters. In 1808, he devoted a special chapter to organic chemistry in his chemistry textbook for the first time. In the 1820s and 1830s, Berzelius created the first system of ideas about the structure of organic compounds, called the Theory of Radicals. The electrochemical dualistic theory is replaced by the so-called Unitary theory. In the 1840s, the theory of radicals was replaced by a new one called the Theory of Types. In 1815-16, the English scientist W. Prout put forward the idea that the atoms of all elements are "aggregates" of hydrogen atoms. In 1825, German chemist I. Deberener grouped elementary substances based on their characteristic chemical properties, combining similar elements into triads. In the second half of the 19th century, the problem of the relationship between atomic weights and the chemical nature of elements attracted the attention of many researchers as J. B. Dumas, A. de Chancourtois, W. Odling, and others. In 1865, the English chemist J. Newlands arranged the elements in order of increasing atomic weight and obtained a new vertical row of eight elements. This periodicity in the system was called the Law of Octaves. At the end of 1860, D. I. Mendeleev believed that atomic weights, as a basic characteristic of elements, should determine their chemical affinity and, accordingly, their properties and the properties of the simple and complex substances formed. Mendeleev created a table of alternating groups and rows of elements and showed that the properties of each element depend on its position in the table. This systematization contributed to a certain order in the multitude of chaotic facts about chemical elements and their compounds. Mendeleev himself saw in this system not just a convenient classification, but a new law—the periodic law, which established periodicity in the physical and chemical properties of elements as a function of their atomic weights.

Key words: Chemical symbols, formulas, Mendeleev law

Introduction

Dalton was the first to introduce symbols that were simpler than alchemical ones, making it possible to express the quantitative aspect of processes. Through his symbols with circles, Dalton emphasized that atoms have a spherical shape.

Chemical symbols were introduced by Berzelius in 1819 as **Latin letters**.



In 1808 Berzelius devoted a special chapter to organic chemistry in his chemistry textbook for the first time. He defined the subject matter of this section as substances isolated from animal and plant organisms.



Jöns Jacob Berzelius - Swedish chemist
1779 - 1848

In the 1820s and 1830s, Berzelius created the first system of ideas about the structure of organic compounds, called the Theory of Radicals. According to this theory, organic compounds are made up of complex radicals with opposite charges. Radicals correspond to the elements in inorganic compounds and represent groups of atoms that, during chemical reactions, pass from one compound to another without changing. Thus, radical theory points to one of the essential common features of organic compounds—the presence of structurally stable groups of atoms—radicals that remain unchanged during chemical transformations.

A disadvantage of this theory is that it assumes radicals to be absolutely stable and unchangeable parts of organic compounds. Contrary to this assertion, a large number of substitution reactions have subsequently been carried out in which an electropositive element of a given radical is replaced by another electronegative one, with the newly formed compounds having the same chemical character as the initial ones. This categorically rejects both the claim of the absolute immutability of radicals and the dualistic ideas about the structure of compounds. The electrochemical dualistic theory is replaced by the so-called Unitary theory (unit – unity), according to which each compound is a whole in which atoms are connected in some as yet unknown but unified way, without being divided into positive and negative.

In the 1840s, the theory of radicals was replaced by a new one called the Theory of Types. According to this theory, organic compounds are considered to have originated from the simplest inorganic compounds through the replacement of hydrogen atoms by atoms called organic residues. Inorganic compounds are called types for the corresponding organic compounds derived from them. Depending on the characteristic reactions in which they participate, organic compounds are classified into four basic types, denoted by formulas called types. Organic compounds belonging to the corresponding types are also represented by similar type formulas.

The theory of types creates the first classification of organic compounds. A major drawback is the assumption that the arrangement of atoms in a molecule is unknowable. Type formulas do not reflect any real existing structure, but only represent the analogy in the chemical transformations of compounds and their types under the action of a given reagent. It follows that several type formulas can be assigned to a single compound, depending on which of its reactions is being represented.

Dalton's atomistic concept implied that the differences between elements were due to differences in their atomic weights. However, the problem of the interrelationship between the chemical properties of elements and their atomic masses was not studied for a long time.

Attempts to systematize the elements

In 1815-16, the English scientist W. Prout put forward the idea that the atoms of all elements are "aggregates" of hydrogen atoms. This idea led to the hypothesis that all atomic weights are integers and multiples of the atomic weight of hydrogen. This idea attracted the attention of many chemists, but was rejected: for example, the atomic mass of chlorine is 35.5 g/mol.



William Prout – English physicist and chemist 1785-1850

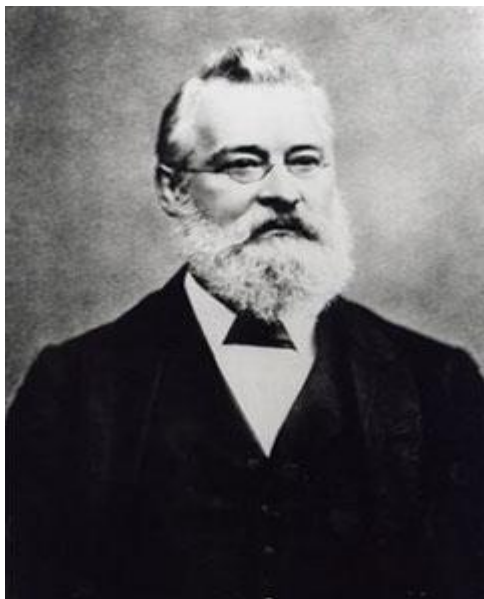
In 1825, German chemist I. Deberener grouped elementary substances based on their characteristic chemical properties, combining similar elements into triads (Ca-Sr-Ba; Cl-Br-I, and others) and discovered that the atomic weight of the middle element in each triad is equal to the arithmetic mean of the other two elements.

In the second half of the 19th century, the problem of the relationship between atomic weights and the chemical nature of elements attracted the attention of many researchers. Between 1850 and 1860, attempts to solve this problem were made by J. B. Dumas, A. de Chancourtois, W. Odling, and others.



Johann Wolfgang Dobereiner - German chemist 1780 – 1849

In 1865, the English chemist J. Newlands arranged the elements in order of increasing atomic weight and obtained a new vertical row of eight elements. This periodicity in the system was called the Law of Octaves.

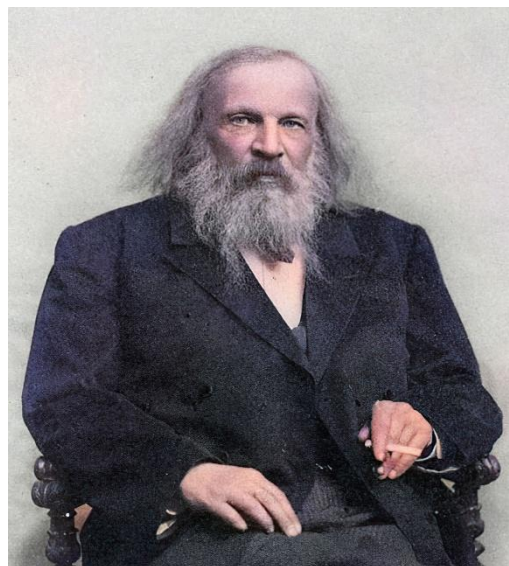


John Newlands – English chemist 1837-1898

Mendeleev's system

At the end of 1860, D. I. Mendeleev believed that atomic weights, as a basic characteristic of elements, should determine their chemical affinity and, accordingly, their properties and the properties of the simple and complex substances formed.

He set himself the goal of creating a universal classification system for the elements. As the basic principle of this classification, Mendeleev chose the similarity of the elements in a qualitative sense, i.e. by the nature of their reactions (which is why he compared them in relation to oxygen and hydrogen, correlated the physical and chemical properties of the simple substances and compounds formed by the elements, etc.).



Dmitri Mendeleev - russian chemist 1834 – 1907

The main principle of the system was to study the similarities and differences in the quantitative parameters of the compared elements, primarily the atomic composition of their compounds. Other characteristics such as valence, isomorphism, and specific volume of simple substances were not key criteria in this classification (although Mendeleev took them into account in cases where other properties coincided).

Ultimately, Mendeleev created a table of alternating groups and rows of elements and showed that the properties of each element depend on its position in the table. This systematization contributed to a certain order in the multitude of chaotic facts about chemical elements and their compounds. Mendeleev himself saw in this system not just a convenient classification, but a new law—the **periodic law**, which established periodicity in the physical and chemical properties of elements as a function of their atomic weights.

Ред. н.	Група I. R ⁰	Група II. R ⁰	Група III. R ⁰	Група IV. R ⁰	Група V. R ⁰	Група VI. R ⁰	Група VII. R ⁰	Група VIII. R ⁰
1	H=1							
2	Li=7	Be=9,4	B=11	C=12	N=14	O=16	F=19	
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5	
4	K=39	Ca=40	—=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56, Co=59, Ni=58, Cu=63.
5	(Cu=63)	Zn=65	—=68	—=72	As=75	Se=78	Br=80	
6	Rb=85	Sr=87	Y=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	—=100	Ru=101, Rh=104, Pd=106, Ag=108.
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127	
8	Cs=133	Ba=137	2Di=138	2Ce=140	—	—	—	—
9	(—)	—	2Er=178	2La=180	Ta=182	W=184	—	Os=190, Ir=197, Pt=195, Au=199.
10	—	—	—	—	—	—	—	—
11	(Au=199)	Hg=200	Tl=204	Pb=207	Bi=208	—	—	—
12	—	—	—	Th=231	—	U=240	—	—

Periodic table 1871

This law not only summarized the known facts, but was also intended to serve future research, a necessity dictated by the fact that in the 19th century many regularities remained incomprehensible: different lengths of periods in the system, the need to rearrange some elements, etc. The very nature of the relationship between the elements and the properties of the complex molecules they form was also unclear.

Experimental verification required facts predicted by Mendeleev himself on the basis of the periodic law. These predictions concerned the unknown elements for which empty cells had been left in the table. Mendeleev's predictions about the atomic weights of undiscovered elements (scandium, gallium, and germanium), as well as their physical properties and the properties of their compounds, were soon confirmed. This increased interest in the periodic law and demonstrated its ability to organize and refine the newly discovered elements.

Considering the previously established scientific truth of the periodic law, it could, in principle, have been proven wrong by contradictory facts. This is how inert gases, radioactivity, isotopes, and other phenomena were discovered. At the beginning of the 20th century, the law itself underwent a change. The importance of the discovery of the periodic law lies in the fact that it contributed to a new aspect in physical research, which helped bring physics and chemistry closer together. The repetition of properties in groups of elements led to the idea that there was something that repeated itself in the atoms themselves. Mendeleev also believed this, suggesting that the reason for the law lay in the "internal mechanics of atoms and molecules." At the beginning of the 20th century, the thinking of chemists and physicists was focused on understanding this "internal mechanics," which led to the establishment of

new views on the structure of substances and periodicity.

References

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

Creighton University, 11 септември 2005. Посетен на 23 февруари 2007.

18. Lavoisier, Antoine (1743 – 1794) -- from Eric Weisstein's World of Scientific Biography, ScienceWorld.

19. Inventor Alessandro Volta Biography. // The Great Idea Finder. The Great Idea Finder, 2005. Посетен на 23 февруари 2007.

20. John Dalton. // Chemical Achievers: The Human Face of Chemical Sciences. Chemical Heritage Foundation, 2005. Посетен на 22 февруари 2007. Архив на оригинала от 2007-02-20 в Wayback Machine.

21. The Canadian Enciclopedia: Chemistry Subdisciplines.

22. Solovyev Y.I. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1976.

23. Solovyev Y.I., Trifonov D.N., Shamin A.N. History chemistries. Moscow, ed. Enlightenment, 1978.

24. Asimov A. Short history chemistry. Moscow, ed. Peace, 1983.

25. Baikov G.V. Transmutation chemistries into science. Moscow, ed. Science, 1983.

26. Fawltly J., New L. History of science in dates. Sofia, ed. National Youth, 1984.

27. https://bg.wikipedia.org/ /Исак_Нютон

28. <http://www.answers.com/topic>

29. <http://en.wikipedia.org>

Krasimira Stancheva

Burgas State University “Prof. Dr. Assen Zlatarov”,

Department of Chemistry,

8010 Bourgas, Bulgaria

e-mail: krasimiraangelova@abv.bg



ИНТЕЛИГЕНТНОТО ПРОИЗВОДСТВО – ДВИГАТЕЛ НА ИНДУСТРИЯ 4.0 /НА ПРИМЕРА НА РОБОТИЗИРАНА ПОТОЧНА ЛИНИЯ ЗА ПАКЕТИРАНЕ НА ЯДКИ/

Нели Николова, Ивайло Димитров

INTELLIGENT MANUFACTURING – ENGINE OF INDUSTRY 4.0 /EXAMPLE OF A ROBOTIZED NUT PACKAGING LINE/

Neli Nikolova, Ivaylo Dimitrov

ABSTRACT: *The purpose of the report is to analyze the role of intelligent manufacturing as a key engine of Industry 4.0, by examining the example of a robotic assembly line for packing nuts. As a result of the study, it is established that the implementation of a robotic assembly line for packing nuts significantly improves the efficiency of the production process by increasing speed, reducing human errors and optimizing costs. Smart technologies provide constant quality control, traceability of production and the ability to quickly adapt to market requirements. The analysis confirms that smart manufacturing is a key factor for the sustainable development and competitiveness of enterprises in the conditions of Industry 4.0.*

Key words: Industry 4.0, intelligent manufacturing, robotic assembly line, smart technologies

Въведение

Задълбочаването на демографската криза има огромен негативен ефект върху намирането на служители и върху разходите за труд. Няма как българският бизнес да се справи с този проблем без автоматизация и оптимизация на производството. Необходимостта от постоянен технологичен напредък през последните години поражда изключително конкурентна среда на развитие на индустриалната автоматизация. Днес новото предизвикателство пред нея е да се увеличи производителността и да се усъвършенстват възможностите за съвместна работа на персонал и автоматизирано оборудване, без да се прави компромис с качеството. Решения като изкуствен интелект, НМИ (Интерфейс човек-машина) и IoT (Интернет на нещата) и внедряването им във високотехнологично оборудване предоставят едни от най-обещаващите концепции за справяне с това предизвикателство.

Целта на доклада е да се осигури автоматизирано решение за високоскоростно манипулиране, което да увеличи производителността в края на линията при по-малки пакети и да предостави възможност на производителя за разширяване на производството в отговор на нарастващото търсене.

Решението е инсталиране на нова линия, оборудвана с две транспортни ленти, камера за контрол, система от валици за проверка на готовата продукция, два робота: единият ABB IRB 1100 е за сгъване на кашони и ABB IRB 360 делта робот за сортиране и пакетиране на ядки. Новата автоматизирана опаковъчна линия ще помогне на производителя на ядки „Детелина“ да коригира тесните места в производството и да увеличи продукцията. По този начин капацитетът за пакетиране ще се удвои, което ще позволи коригиране на тесните места и увеличаване на продукцията на клиента. Скоростта и ефективността на роботите предоставят възможност за намаляване на времената за цикъл, оптимизиране на производствените разходи и свиване на работните смени от три на две. Използването на работи налага на производителите да преразгледат работните си процеси и ги принуждава да стандартизират задачи, части и материали.

Изложение

Интелигентното производство е двигател на Индустрия 4.0, тъй като обединява съвременни цифрови технологии, автоматизация и анализ на данни в единна производствена система. То преобразява традиционните фабрики

в умни предприятия, способни да работят по-бързо, по-гъвкаво и по-ефективно.

В основата на интелигентното производство стоят Изкуствен интелект, Интернет на нещата, роботизирани системи, облачните технологии и големите масиви от данни. Машини, сензори и софтуер комуникират помежду си в реално време, събират информация и автоматично оптимизират производствените процеси.

Таблица 1. Ключови технологии за интелигентна трансформация

Технология	Приложение в индустрията
Изкуствен интелект (AI)	Оптимизация на производството, контрол на качеството
IoT (Интернет на нещата)	Мониторинг в реално време, поддръжка на оборудване
Big Data и аналитика	Анализ на производствени данни за вземане на решения
Коботи (коллаборативни роботи)	Работа съвместно с хората – безопасна и адаптивна
Облачни технологии	Централизирано управление на информация
Киберсигурност	Защита на интелектуална собственост и индустриални системи

Основно предимство на интелигентното производство е възможността за вземане на бързи и точни решения. Например системите могат да откриват неизправности предварително, да планират поддръжка, да намаляват разходите за енергия и да повишават качеството на продукцията. Това намалява престоя на машините и увеличава производителността.

Друга важна характеристика е гъвкавостта. Предприятията могат лесно да променят производството според нуждите на пазара, да изработват персонализирани продукти и да реагират по-бързо на клиентските изисквания.

Интелигентното производство също подобрява условията на труд. Роботите поемат тежките, опасните и повтаряемите дейности, а хората се насочват към управление, контрол и иновации. Следователно интелигентното производство е основният двигател на Индустрия 4.0, защото създава по-конкурентоспособна, устойчива и високоефективна индустрия, готова за предизвикателствата на бъдещето.

Решенията за автоматизация могат да намалят драстично разходите за доставки. Това дава стимул на иновациите в роботиката, позволяващи на предприятията в различни

индустрии да работят автономно с увеличен капацитет и възможности.

Продължителното обучение и адаптиране, както и недостигът на работна ръка, са важни фактори, движещи внедряването. Все повече и повече предприятия за логистика, дистрибуция и управление на складови бази инвестират в автоматизирани решения. Тъй като технологията се подобрява и приложенията стават по-широкообхватни и по-гъвкави, роботиката се възприема от по-значителен брой производствени операции.

Въвеждането на индустриални работи повишава ефективността и рентабилността на производствения процес чрез оптимизиране на използваните ресурси. Интеграцията на индустриални работи спестява значителни ресурси в средносрочен и дългосрочен план. Възвращаемостта от подобни проекти е средно около 20% до 50% на година, а в специфични случаи и повече. Индустриалните работи могат да работят денонощно при 100% ефективност. Използването на работи налага на производителите да преразгледат работните си процеси и ги принуждава да стандартизират задачи, части и материали.

Съвременният етап на развитие на автоматизацията се характеризира със значително усложнение на задачите на автоматичното управление: увеличаване броя на регулируемите параметри и връзката на регулаторните обекти; увеличаване на необходимата точност на регулиране, скоростта им; увеличаване на дистанцията за контрол и пр. Тези задачи могат да бъдат решени само на базата на модерно електронно оборудване, широкото приложение на микропроцесори и универсални компютри. Доброто разбиране на предимствата и недостатъците на индустриалните работи е от съществено значение за успешната им интеграция в производството.

В условията на четвъртата индустриална революция предприятията в машиностроителния сектор са изправени пред предизвикателството да подобрят оперативната ефективност и качеството на продукцията си, същевременно редуцирайки производствените разходи и цикли. За да постигнат тези цели, много компании внедряват високотехнологични решения за автоматизация и гъвкави роботизирани системи, които значително оптимизират машиностроителните операции и покриват високите стандарти на модерни концепции за интелигентно производство като Industry 4.0, Smart Industry и Smart Manufacturing.

Според експертите превръщането на традиционното производство в интелигентно отнема между седем и петнадесет години. Въвеждането на интелигентно производство не е свързано само със замяна на машини, а с цялостно реструктуриране на съществуващите и добавяне на нови производствени процеси. Освен това служителите трябва да придобият нови компетенции. От съществено значение е 3D дигитализацията в интелигентните производства. Все по-малко човешки труд се среща в съвременното производство.

На пазара се предлагат широка гама индустриални роботи, проектирани специално за приложения в машиностроенето, включително монтажни, обработващи и заваръчни роботи, роботи за обслужване на обработващи машини, роботи за изпълнение на различни спомагателни технологични операции, като боядисване, нанасяне на покрития, лепила и уплътнители, роботи за автоматизирана манипулация с материали, за междуоперационен транспорт и т. н.

Роботизираните системи намират приложение във всички подотрасли на машиностроителния бранш, както и във всички етапи на производството, включително металообработка, заваръчни операции, манипулиране с материали, части и компоненти, нанасяне на покрития, монтаж на възли и асемблиране на цели машини, визуална инспекция и др.

Индустриалните роботи заместват човека при изпълнението на все повече тежки, опасни или повторяеми операции в автомобилостроенето, транспортното и инвестиционно машиностроене, електронното и електротехническо машиностроене, производството на медицинско оборудване и битови електроуреди, производството на машини, оборудване и съоръжения за тежката и леката индустрия, както и за отраслите на машиностроенето металоорежещи машини, ковашко-пресово оборудване, инструменти и т. н.

С всяко следващо поколение автоматизирани технологии роботите в машиностроенето стават все по-компактни и колаборативни, все по-маневрени и ефективни, все по-мощни и бързи, гарантирайки по-кратки производствени цикли и усъвършенствано качество на продукцията в съчетание с подобрена ресурсна, разходна и енергийна ефективност.

Pick and place роботите често се използват в съвременните производствени среди. Те се справят с повтарящи се задачи, като освобождават служителите да се фокусират върху по-

комплексна работа. Използват се в производство от различен вид, както и в приложения като опаковане, събиране на контейнери, инспекция и други. Основните предимства на този тип роботи са бързината и последователността. Те често са с малки размери и са леки, което ги прави идеални за използване в приложения, където пространствата са ограничени и труднодостъпни.

ABB Robotics е пионер в роботиката, машинната автоматизация и дигиталните услуги, предоставяйки иновативни решения за различни индустрии, от автомобилостроенето през електрониката до логистиката. Роботите АБВ оперират в 53 страни и повече от 100 региона по целия свят с натрупан капацитет, обхващащ широк спектър от индустрии и приложения.

Преди 10 години АБВ представя YuMi, първият в света наистина колаборативен робот - иновативен и удобен за човека робот с две ръце с революционна функционалност, предназначен да отключи огромен глобален допълнителен потенциал за автоматизация в индустрията.

YuMi® е проектиран за нова ера на автоматизация, например при сглобяването на малки части, където хора и роботи работят рамо до рамо по едни и същи задачи. Безопасността е вградена във функционалността на самия робот.



Фиг. 1. Колаборативен робот ABB YuMi®

Нарастващото семейство от роботи YuMi на АБВ е част от набор от вълнуващи решения за съвместна автоматизация, които помагат на хората и роботите безопасно да работят поблизо заедно, отколкото е възможно досега. АБВ добавя и нов член към семейството на YuMi, 7-осов YuMi, най-малкият и най-пъргав колаборативен робот досега, което прави

пускането му в производство по-лесно от всякога. Новата 7 ос също така отваря свят от гъвкави възможности – например YuMi с едно рамо и двойно рамо могат да бъдат комбинирани, за да се добави станция за подаване на части или инспекционна станция към монтажната клетка. Освен това клиентът може да иска да има три или пет YuMi рамена в приложение, за да подобри времето на цикъла.

Цялото семейство YuMi е проектирано да бъде лесно за настройка и използване благодарение на интуитивното си водене чрез програмиране. Това означава, че дори хора без специализирано обучение или предишен опит могат успешно да използват роботи.

Колоборативните роботи или коботи са роботи, предназначени за пряко взаимодействие с хора в рамките на споделено пространство или където хората и роботите са в непосредствена близост. Те имат вградени сензори, които спират движенията на работа в близост до хората. Коботите възприемат все повече и повече нови функции в производствата и логистиката, включително инспекция, палетизиране, поддръжка на машини, визуално насочване за избор, захващане и поставяне, шлифване и заваряване. По тази причина непрекъснато се подобряват и възможностите за прецизиране и обезопасяване на роботите за по-пълноценно адаптиране към различни съвместни среди на работа.

Разработените специално за целта палетизатори от тази серия увеличават производителността за приложения в областта на палетизирането и манипулирането. Благодарение на най-съвременния дизайн с 4 оси, бързата машина съчетава обхват от 3,15 метра с полезен товар от 250 kg, което я прави идеална за палетизиране на чували, кутии, каси, бутилки и други. Впечатляващият обхват на работа означава, че той може да обслужва до четири подаващи конвейера, два палетни стека, един стек с плъзгащи се листове и четири палетизиращи изходящи линии.

„Ядки Детелина“ ЕООД е лидер на българският пазар за производство и търговия с печени и сурови ядки, сушени плодове и зеленчуци. Успешно е наложила на пазара своите марки: Detelina's Nuts, Detelina's Seeds и Detelina's Fitness. Фирмата разполага с добре обучен и квалифициран персонал, производствените и складовите площи са разположени на 5100 m², а суровините са както български, така и внос от почти всички континенти.

Благодарение на добрия маркетинг, отлично развитата дистрибуторска мрежа и логистична дейност, продуктите с търговска марка „Ядки Детелина“ могат да бъдат купени в търговската мрежа на цялата страна. За задоволяване на високите изисквания на клиентите по отношение на качество и безопасност, богат асортимент на продуктите и разнообразие в опаковките и разфасовките, дружеството разполага с модерно технологическо оборудване за печене и пакетиране, както и с добре оборудвани складове за съхранение и собствени транспортни средства. Строгийт контрол на качеството и санитарно-хигиенните изисквания на всеки етап от производството, съхранението и транспортирането, прави фирмата силно конкурентноспособна на пазара.

Успехът ѝ е гарантиран от постоянните инвестиции в инфраструктурата, материално-техническата и търговска база, рекламата и обучението на персонала, отличаващ се с високия си професионализъм, компетентност, силна мотивация и гъвкавост в производствената и ценова политика – резултат от организационната култура на компанията.

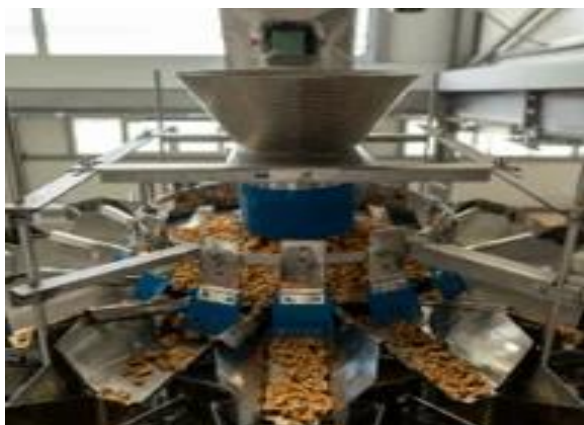
Фирмата предлага широк асортимент от продукти, с които задоволява нуждите на своите клиенти: печени семки и ядки, шоколирани ядки, сушени плодове и зеленчуци, сурови ядки и семена, здравословни миксове.

„Ядки Детелина“ ЕООД модернизира и разширява своята производствена база. Тя е сертифицирана и за производство на БИО семена и ядки съгласно регламенти (ЕС) 834/07 и (ЕС) 889/08. Опаковките, използвани в производството са с отлично качество и притежават свойства, които запазват свежия вкус на продуктите за по-дълго време. Нова автоматизирана опаковъчна линия помага на производителя на ядки „Детелина“ да коригира тесните места в производството, увеличавайки продукцията. Фокусът в разглежданото дружество е предлагане на гъвкави и надеждни решения за:

- палетизиране;
- депалетизиране;
- вземане и поставяне;
- пакетиране;
- манипулиране;
- заваряване;
- оптимизация на съществуващи работи.

Автоматичната система за пакетиране в транспортна опаковка на продукти, постъпващи от транспортна лента представлява комбинация от манипулатор с декартова X-Y

кинематика и лента захранваща с транспортни опаковки.



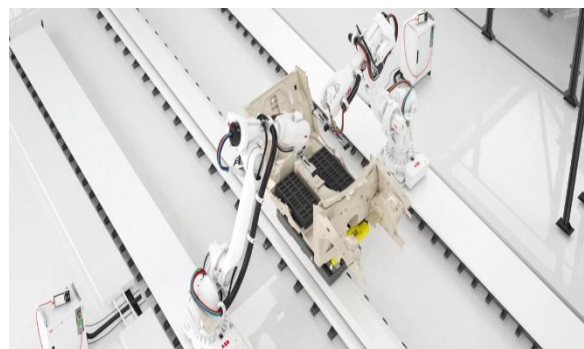
Фиг. 2. Вертикална пакетираща машина

Продуктите за пакетиране постъпват директно от изхода на последната машина в производствения процес. Конкретната реализация представлява пакетиране на пакетчета ядки, които влизат в системата за пакетиране по 1 брой на всяка секунда. Манипулаторът следи всяка постъпваща група и автоматично се ориентира за нейната позиция върху входната транспортна лента. След като поеме групата, чрез вакуум електро-механична система компресира физически групата, така че тя да влезе в транспортната опаковка. Процесът се повтаря, докато транспортната опаковка се запълни. Следва автоматично затваряне и позициониране на нова транспортна опаковка. Цялата система подлежи на модификация в зависимост от пакетираният продукт и темпа на работа, транспортната опаковка и физическите възможности на работното пространство.

Ето как една инвестиция в работи помага на производителя на ядки „Детелина“ да увеличи рентабилността си и да създаде по-добра работна среда. Фирмата намира начин да увеличи както продукцията, така и рентабилността и да автоматизира монотонните задачи в производствения процес, оказващи влияние върху здравето и безопасността на служителите. Инсталирането на високоскоростния робот помага при поставянето на опакованите ядки. Автоматизирането на тази задача позволява на дружеството да постигне целите си, като намалява производствените разходи, освобождавайки работниците да се справят с нови задачи. Допълнителните предимства включват също подобрена хигиена и

способност за увеличаване на производството в отговор на бъдещото увеличение на търсенето.

Използването на съвременните производствени технологии подобрява работната среда за фирмените служители, елиминирайки монотонните операции, а Детелина ЕООД се превръща в по-привлекателен работодател.



Фиг. 3. Палетизиращи роботи

Роботите позволяват пакетите да бъдат бързо извадени от конвейерната лента и поставени в кашони с много бърз ритъм и след това на палет за по-нататъшно транспортиране до клиенти в цялата страна и извън нея.

Автоматизирането на процеса снижава разходите за персонал с приблизително 40 процента и улеснява поддържането на високи хигиенни стандарти, намалявайки риска от наранявания на работниците.

От друга страна оптимизираната работна среда чрез новите технологии позволяват на служителите да усвояват нови задачи и развиват своите умения. Фирменото ръководство планира допълнителни инвестиции в допълнителни работи, които да помогнат на компанията да продължи да расте и да се развива.

Автоматизираното решение за високоскоростно манипулиране увеличава производителността в края на линията при по-малки пакети и предоставя възможност за разширяване на производството в отговор на нарастващото търсене. На практика е инсталирана нова линия, оборудвана с две транспортни ленти, камера за контрол, система от валежи за проверка на готовата продукция, два робота единият - за сгъване на кашони и делта робот за сортиране и пакетиране на ядки.

В резултат на това капацитетът за пакетиране се удвоява, което позволява коригиране на тесните места и увеличаване на продукцията. Скоростта и ефективността на роботите намаляват времената за цикъл, производствените разходи и трансформират работните смени от три на две.

Готовите пакети тръгват по транспортната лента, в началото на която е монтирана камера. След като кашоните са сгънати от робота с помощта на захващащи вендузи той взема необходимия брой пакети и при условие, че броят им е достатъчен, ги поставя в сгънатия кашон. Лесният за използване комплекс се управлява изцяло от компютър. С поддръжка за променливо и кръгово проследяване, усъвършенстваният модул за проследяване на конвейер осигурява гъвкава инсталация и позволява на клиентите да се справят с голямо разнообразие от пакети за масово персонализиране. Скоростта на проследяване на модула може да се регулира от променлива до постоянна и постоянна до променлива. Освен това, той разполага с постижими цели, за да даде възможност за бране при по-високи и по-променливи скорости на конвейера, което осигурява по-висок процент на пикиране и елиминира спорадичните грешки при достигане. По отношение на кръговото проследяване, модулът поддържа проследяване в радиани, което може да се регулира от кръгов към вграден поток и от вграден към кръгов поток.

Усъвършенстваният модул за проследяване на конвейер поддържа мащабируемо решение за удобно разширяване. Основните му характеристики и предимства са:

- бърза скорост на проследяване;
- превъзходна производителност на проследяване;
- променливо и кръгово проследяване;
- намален брой модули за проследяване;
- намалени общи разходи за интеграция.



Фиг. 4. Модул за проследяване на конвейер

Необходимите части са намалени от 12 на 1. За система с четири робота и три конвейера, броят на необходимите модули за проследяване на конвейер намалява от 12 на 1. Освен това окабеляването на място е намалено с 60%, опростявайки инсталацията и намалявайки общите разходи за интеграция.

Модулът също така разполага с множество конектори за интегриране на до 8 камери/сензори и 4 конвейера/енкодера. Усъвършенстваният модул за проследяване на конвейер може лесно да бъде интегриран с PickMaster, RobotWare 6 и всички роботи на ABB. Подходящ е за всички пазари, включително храни и напитки, потребителски опаковани стоки, логистика, обработка на автомобилни части, 3С монтаж, фармацевтични и медицински изделия.

Заклучение

Автоматизираните работни процеси водят до повишаване на продуктивността, тъй като за разлика от хората, машините не се нуждаят от регулярна почивка и могат да осигурят непрекъснат цикъл на производство. Значително предимство е, че те поддържат желаното качество на произвеждания продукт, като ограничават възможността за поява на грешки и производствени дефекти. Внедряването на решения за индустриална автоматизация ограничава забавянията, не се прехвърлят материали като се гарантира последователността на производствените процеси и оползотворяване на вложените ресурси. Още едно голямо предимство, което автоматизираните производствени системи предлагат – това е достъпът до повече информация. Това позволява на мениджърите да имат по-обективен поглед върху продуктивността на конкретните съоръжения, вместо да се доверяват единствено на това, което виждат.

Решенията за индустриална автоматизация предоставят значително по-голяма гъвкавост, тъй като машините по-лесно могат да бъдат препрограмирани, за да отговорят на новите производствени нужди. Безопасността и сигурността са от изключително важно значение за всеки производствен процес. Използването на автоматизирани системи за производство ограничава дейностите, извършвани от хората, като по този начин повишава личната безопасност на работниците и намалява възможността от възникването на трудови инциденти. Това е

голяма предимство, тъй като трудовите злополуки могат да доведат до сериозни наранявания, а също и до загуби за предприятието.

Роботизираната поточна линия за пакетиране на ядки представлява съвременно решение за автоматизация в хранителната индустрия. Тя комбинира роботика, изкуствен интелект и сензорни технологии за постигане на висока ефективност и качество. Внедряването на подобни системи е ключова стъпка към индустрия 4.0 и модерно производство.

Интелигентните производства ще имат водещо място в икономиките на идващите десетилетия. Нови платформи, позволяващи на бизнес субектите да преместят бизнеса си в собствени управляеми cloud виртуални сървъри с включен контролен панел, ежедневни бекъпи и снапшоти; колаборативни роботи – коботи, които могат да бъдат свързани с други устройства и да се препрограмират; AI – изкуствен интелект и IoT – интернет на нещата – това е рамката, в която бизнесът от всички сфери на дейност, ако иска да бъде печеливш, трябва да се вписва все по-интегрирано.

Литература

1. <https://new.abb.com/news/bg/detail/91871/noviat-robotiziran-depaletizator-na-abb->

[namaliava-slozhnostta-na-logistikata-kato-sashtevremenno-podobriava-efektivnostta](https://new.abb.com/news/bg/detail/91871/noviat-robotiziran-depaletizator-na-abb-namaliava-slozhnostta-na-logistikata-kato-sashtevremenno-podobriava-efektivnostta)

2. <https://library.e.abb.com/public/6d94fa11aa044b3d801a5ad553f235a9/3HAC079010%20PS%20IRB%20360%20on%20OmniCore-en.pdf?xsign=9ro0HFV6M5AnyW+vI1qDt9D6EyFmfN/TQleIa43fGaLN5NadRhRrQybUTj+zdO4z>

3. <https://www.directindustry.com/prod/abb-robotics/product-30265-1700114.html>

4. <https://new.abb.com/products/robotics/application-software/pickmaster>

5. <https://detelina.com/bg/за-нас/>

6. <https://new.abb.com/products/robotics/robotstudio>

доц. д-р инж. Нели Иванова Николова
Технически университет - Габрово

e-mail: nik_nel@abv.bg

инж. Ивайло Величков Димитров
Технически университет – Габрово

e-mail: ivodimitrov01@abv.bg



ОПТИМИЗАЦИЯ НА МЕТОДИ ЗА ЕКСТРАКЦИЯ НА ПОЛИЦИКЛИЧНИ АРОМАТНИ ВЪГЛЕВОДОРОДИ ОТ ТЕЧНИ МАТРИЦИ

Мария Бръзкова, Петя Стефанова

OPTIMIZATION OF EXTRACTION METHODS FOR POLYCYCLIC AROMATIC HY- DROCARBONS (PAHs) FROM AQUEOUS MATRICES

Mariya Brazkova, Petya Stefanova

ABSTRACT: The reliability of biodegradation kinetic models for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is fundamentally contingent upon the precision of the analytical procedures used to quantify residual concentrations. When utilizing white-rot fungi such as *Trametes versicolor*, the presence of complex extracellular matrices, including ligninolytic enzymes and secondary metabolites, poses significant challenges for the quantitative liberation of analytes. This study focuses on the systematic optimization of liquid-liquid extraction protocols for four representative PAHs with varying physicochemical properties: acenaphthylene, phenanthrene, fluorene, and pyrene. A comprehensive screening was conducted to evaluate the efficiency of several organic solvents, including hexane, toluene, ethyl acetate, and dichloromethane. Beyond solvent selection, the investigation prioritized the optimization of procedural parameters through the comparative analysis of three distinct variants (V1, V2, and V3), differing in solvent-to-sample ratios and the number of extraction cycles. Our findings unequivocally demonstrate that a "one-size-fits-all" approach is insufficient. Ethyl acetate was identified as the most effective extractant for tricyclic compounds like acenaphthylene and phenanthrene, achieving nearly 100% recovery without intensive pretreatment. Conversely, for the more hydrophobic fluorene and the highly lipophilic pyrene, toluene and hexane were essential, respectively. The study established Variant 2 (V2)—utilizing a 1:1 initial ratio followed by two 1:0.5 cycles—as the optimal balance between analytical rigor and resource conservation. This variant achieved a quantitative recovery rate exceeding 99.5%, while successfully reducing total solvent consumption by 33% compared to the more resource-intensive Variant 3. Furthermore, the results highlight that extended phase-contact times of up to 60 minutes are critical for overcoming the distributive forces of the biological matrix for four-ringed structures. These validated, high-precision protocols eliminate the necessity for mathematical correction factors, providing a robust methodological framework for future bioremediation research and ensuring the integrity of PAH metabolic tracking in fungal systems.

Key words: PAHs, extraction optimization, recovery efficiency, ethyl acetate, biodegradation.

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) represent a significant class of organic pollutants with a global environmental distribution. Structurally, these compounds consist of two or more fused benzene rings composed primarily of carbon and hydrogen. However, they also exist as functional derivatives, including nitrogen, sulfur and oxygen containing PAHs (Menichini et al., 2003). The sources of PAHs in the environment are diverse and can be categorized based on their formation process. Diagenetic PAHs are result of natural phenomena such as volcanic eruptions or biological degradation of organic matter. Pyrogenic PAHs are generated through the incomplete combustion of organic materials and petrogenic

PAHs are introduced in the environment via petroleum-related activities, including oil spills and industrial processing (Ifegwu et al., 2015).

Over the past decades, research focus has intensified on PAH exposure, toxicity, and the development of bioremediation strategies for contaminated sites. To date, environmental analysis has identified more than 100 distinct PAHs, while over 200 have been detected in tobacco smoke (Menichini et al., 2003; Fan et al., 2011).

In studies evaluating the potential of various biological agents for the biodegradation of toxic environmental pollutants, the initial phase typically involves the supplementation of specific contaminant concentrations into a medium that optimally supports the growth of the biological

agent (Chang et al., 2016; Brazkova et al., 2019; Brazkova et al., 2024).

Biodegradation processes are typically conducted in either solid-state or liquid media; in both instances, an extraction procedure is mandatory to determine the residual concentration of the contaminant. Following extraction, the quantitative analysis of the pollutant is performed using chromatographic techniques, such as gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) or high-performance liquid chromatography (HPLC) equipped with UV-VIS or fluorescence detection. Liquid-liquid extraction (LLE) and solid-phase extraction (SPE) are the primary methods employed for the isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous samples (Manoli et al., 1999; Pereira Netto et al., 2002; Azevedo et al., 2004). The existing literature describes a wide array of diverse conditions and protocols for the liquid extraction of PAHs from aqueous matrices (Pereira Netto et al., 2002; Azevedo et al., 2004; Manoli et al., 1996; Titato et al., 2005).

The objective of the present study is to optimize the extraction procedures for recovering acenaphthylene, phenanthrene, fluorene, and pyrene from culture medium utilized for the cultivation of the basidiomycete fungus *Trametes versicolor*. The optimization process involved varying the volumes of the organic solvents (extractants), the extraction duration, and the number of successive extraction steps.

Materials and methods

1. Chemicals and reagents

The used in the present study target PAHs, acenaphthylene (99.7%), fluorene (98%), pyrene (98%) and phenanthrene (99%) were supplied by Merck KGaA, Germany. The organic solvents hexane, toluene, ethyl acetate and dichloromethane of analytical grade were purchased from FILLAB Ltd., Bulgaria. Acetonitrile (ACN, HPLC grade) was purchased from Merck KGaA, Germany.

The aqueous matrix used in the present study represented a Czapek-Dox culture medium with the following composition (g/L): sucrose – 30.0; yeast extract – 5.0; NaNO₃ – 2.0; K₂HPO₄ – 1.0; KCl – 0.5; MgSO₄·7H₂O – 0.5; FeSO₄·7H₂O – 0.01 with pH prior sterilization – 6.5. All chemicals were supplied by FILLAB Ltd., Bulgaria.

2. Preliminary Selection of Extractants

A screening process was conducted to evaluate the affinity of four organic solvents – hexane, toluene, ethyl acetate and dichloromethane – towards each specific PAH. The initial concentration of each PAH in the medium was 200 ppm, and the control was 200 ppm PAH dissolved solely in the tested solvent. The selection was based on the percentage of quantitative recovery (%QR) from a control matrix, calculated by the formula:

$$\%QR = \frac{C}{C_0} \times 100$$

where C marks the recovered PAH concentration and C₀ marks the initial PAH concentration.

3. Experimental design

The optimization of the extraction process was conducted to ensure maximum recovery of the target PAHs while maintaining economic and procedural efficiency. Once the most suitable organic solvent was identified for each PAH, three experimental variants (V1, V2, and V3) were designed and tested to determine the optimal solvent-to-sample ratio and the necessary number of extraction cycles. It is important to be noted that the sample volume in all cases was 10 mL.

- V1 – The procedure involved a triple extraction cycle, using 5 mL of the selected organic solvent for each step. The total solvent volume was 15 mL.

- V2 – In this version the initial volume of the solvent used for the first was increased to 10 mL, followed two subsequent extractions with 5 mL each and total solvent volume of 20 mL.

- V3 – This procedure involved three extraction cycles with 10 mL of organic solvent per each cycle (total solvent volume: 30 mL).

The effectiveness of these variants was evaluated by analyzing the influence of both the solvent volume and the duration of the primary extraction on the final recovery rate. The decision-making process for the final protocol was based on achieving 100% (full) recovery of the analytes from the matrix. In cases where all variants yielded complete recovery, the selected variant was the optimal from an economic standpoint.

4. Determination of PAHs concentration

The extracted samples were evaporated under vacuum for solvent removal, suspended in 5 mL

ACN and filtered through 0.45 μm PTFE syringe filter. The PAHs concentration was determined by HPLC analysis on Agilent 1200 Infinity Series (Agilent Technologies Inc., US) with Zorbax Eclipse PAH (5 μm ; 4.6 x 150 mm) separation column at the following conditions: 100% acetonitrile as a mobile phase at a flow rate 1 mL/min and injection volume 20 μL . The detection was performed at 220 nm on UV detection module and each sample was analyzed in triplicate. Standard calibration curves were constructed for each PAH and the linearity of the method was confirmed by a correlation coefficient (R^2) > 0.99.

5. Data analysis

All extraction experiments and analytical measurements were performed in triplicate to ensure reproducibility. Results are expressed as mean values $\pm$ standard deviation (SD).

Results and Discussion

The reliability of biodegradation studies is fundamentally dependent on the precision of the analytical procedures used to quantify residual contaminants. While various protocols exist in the literature, many fail to address the specific recovery efficiency (Recovery %) within complex biological

matrices, necessitating a systematic optimization of the extraction process. Preliminary experiments indicated that standard extraction protocols, such as US-EPA Method 610, yielded suboptimal recovery rates when applied to the specific reaction matrix used for fungal cultivation. This observation prompted a detailed investigation into the chemical affinity of different solvents, starting with a preliminary screening to establish a baseline for procedural optimization.

1. Preliminary Solvent Screening

The initial phase of the investigation focused on a comparative evaluation of four organic solvents – hexane, toluene, ethyl acetate, and dichloromethane – to identify the most effective extractant for each targeted PAH. The selection criteria were based on the ability of the solvent to achieve maximum quantitative recovery from the *Trametes versicolor* culture medium.

Data obtained during the screening process (table 1) revealed significant variations in solvent efficiency depending on the specific analyte. Although dichloromethane is frequently cited as a universal solvent in standard methods (e.g., EPA 610), it demonstrated inconsistent results in our specific matrix, particularly for the more volatile and the highly lipophilic compounds.

Table 1. Recovery of PAHs after extraction with organic solvents

	Hexane	Toluene	Ethyl acetate	Dichloromethane
Recovered acenaphthylene concentration (ppm)	182.7 $\pm$ 2.09	185.2 $\pm$ 1.16	199.9 $\pm$ 0.09	174.4 $\pm$ 0.89
%QR	91.4	92.6	99.9	87.2
Recovered fluorene concentration (ppm)	139.7 $\pm$ 0.94	199.7 $\pm$ 0.47	193 $\pm$ 2.16	182.3 $\pm$ 2.49
%QR	69.8	99.8	96.5	91.17
Recovered pyrene concentration (ppm)	199 $\pm$ 0.27	179 $\pm$ 0.81	169.1 $\pm$ 1.65	117.7 $\pm$ 0.28
%QR	99.5	89.5	84.6	58.9
Recovered phenanthrene concentration (ppm)	153.3 $\pm$ 0.15	134.2 $\pm$ 0.27	199.9 $\pm$ 0.09	177.6 $\pm$ 0.17
%QR	76.5	67	99.9	88.8

1.1. Solvent Selection for Acenaphthylene

Acenaphthylene is a tricyclic PAH often studied for its degradation potential (Schocken et al., 1984; Srivastava et al., 2017; Ofman et al., 2020), yet precise extraction protocols are frequently omitted in scientific literature. In the initial screening phase, ethyl acetate, hexane, toluene,

and dichloromethane were evaluated for their ability to recover acenaphthylene from the fungal culture medium (**Table 1**).

The experimental results indicated that ethyl acetate provided the most efficient quantitative recovery among the tested solvents. This finding is partially supported by the work of Poonthrignun et al. (2006), who employed a double extraction

with ethyl acetate for acenaphthylene isolation. However, their study did not specify the recovery efficiency, leaving a gap in the validation of the method's accuracy. Furthermore, while standard protocols like EPA Method 610 suggest the use of chlorinated solvents such as DCM, our data showed that ethyl acetate not only achieves comparable or superior recovery but also offers a more favorable safety profile and lower environmental impact for routine laboratory analysis.

1.2. Solvent Selection for Fluorene

Fluorene, characterized by its specific hydrophobicity, requires a precise choice of extractant, particularly when dealing with biological matrices rich in exometabolites. In our study, toluene was identified as the most effective solvent, ensuring nearly complete quantitative recovery (99.8% Recovery, **Table 1**).

This selection stands in contrast to the methods described by Garon et al. (2002), who proposed the use of ethyl acetate for fluorene extraction. In their protocol, extraction is performed three times with an equivalent volume of ethyl acetate under intensive stirring (240 rpm). However, our comparative experiments revealed that when ethyl acetate is applied to the specific culture medium of *T. versicolor*, the extraction efficiency remains significantly lower – approximately 80%.

The lower recovery rate associated with ethyl acetate, as reported in the literature, would necessitate additional mathematical corrections of the final results, increasing the risk of analytical error. The choice of toluene in the present study was driven by its higher affinity for fluorene compared to ethyl acetate. This allows for maximum precision without the need for concentration recalculations, which is essential for accurately monitoring biodegradation kinetics.

1.3. Solvent Selection for Pyrene

Pyrene is a highly lipophilic four-ring PAH, making its quantitative liberation from a complex organic matrix particularly challenging. For this analyte, hexane demonstrated the highest efficiency among the screened solvents, achieving a recovery rate of 99.5% (**Table 1**).

While ethyl acetate is often used as a multipurpose solvent in degradation studies (da Silva et al., 2003; Zaugg et al., 2006) due to its intermediate polarity, our findings indicated that it is insufficient for the complete recovery of pyrene from the *T. versicolor* broth. The strong hydrophobic

nature of pyrene requires a non-polar solvent like hexane to overcome the distributive forces within the biological matrix. By utilizing hexane, we achieved high recovery rate ensures that the observed decrease in pyrene concentration during subsequent biodegradation experiments can be confidently attributed to biological activity rather than analytical loss during the extraction phase.

1.4. Solvent Selection for Phenanthrene

Phenanthrene, a three-ring aromatic hydrocarbon, presents specific challenges in liquid-liquid extraction due to its interaction with the organic components of biological growth media. Our screening process identified ethyl acetate as the most efficient solvent for the recovery of phenanthrene from the *T. versicolor* culture broth.

The choice of extractant for phenanthrene varies significantly in the literature. A notable approach by Han et al. (2004) utilizes methylene chloride (dichloromethane) as the primary solvent. Their protocol, however, requires a rigorous mechanical pretreatment, involving intensive agitation at 300 rpm for 10 minutes prior to each extraction cycle to ensure sufficient mass transfer.

In contrast, our results demonstrate that ethyl acetate provides excellent thermodynamic affinity for phenanthrene molecules within this specific matrix, achieving complete quantitative recovery (% QR) without the necessity for such intensive energy-consuming pretreatment (**Table 1**). While dichloromethane is a standard choice for many PAHs, the superior performance of ethyl acetate in our experiments suggests that the latter is better suited for maintaining analytical integrity when working with complex fungal supernatants. By selecting ethyl acetate, we achieve a high recovery rate that simplifies the subsequent chromatographic analysis and minimizes the risk of analyte loss during the pre-analytical phase.

2. Impact of Solvent Volume and Extraction Cycles on PAH Recovery Rates

After selecting the optimal extractants, we evaluated the influence of solvent volume and the number of extraction cycles on the recovery efficiency. The objective was to achieve 100% recovery while maintaining economic efficiency.

2.1. Optimization of acenaphthylene recovery

For acenaphthylene, the comparative analysis of the three variants demonstrated that the initial

solvent volume is critical for overcoming the matrix effects of the culture medium (**Fig. 1**). When V1 extraction procedure was applied the recovery of acenaphthylene was incomplete regardless of the duration of the initial extraction. With the applications of V2 and V3 led to full recovery of acenaphthylene concentration from the samples.

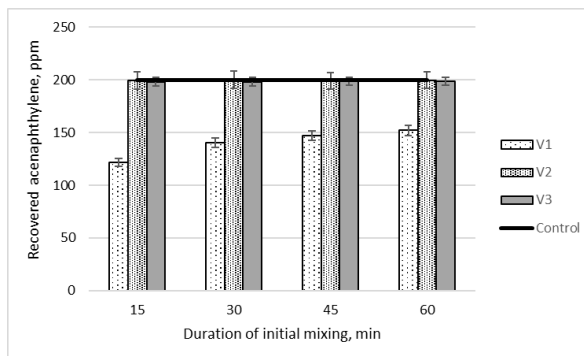


Fig. 1. Effect of the extraction volume and extraction time over acenaphthylene recovery.

Consequently, V2 was selected as the optimized protocol, as it provides maximum precision with significantly lower solvent consumption compared to V3. The obtained data led to the formulation of the following extraction protocol: The initial extraction of acenaphthylene from 10 mL sample was performed with 10 mL ethyl acetate and 15 min agitation on orbital shaker at 150 rpm. The mixture was then transferred in separation funnel and the organic fraction was collected. The following two extractions were performed with 5 mL solvent and all organic fractions were collected, mixed together, evaporated under vacuum, resuspended in ACN and were subject of quantification on HPLC system

2.2. Optimization of fluorene recovery

Fluorene extraction with toluene required careful balancing due to the compound's interaction with fungal exometabolites. As shown in **Fig. 2**, with V1 the maximal QR of fluorene was nearly 75%, but when V2 and V3 were employed the maximal QR increased to 100%. It is important to be noted that these results were achieved after 45- and 60-min initial agitation on orbital shaker at 150 rpm. As a result, V2 with 45 min initial agitation was selected for further work from economics point of view.

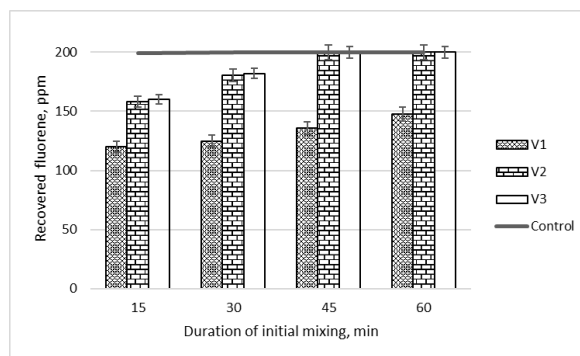


Fig. 2. Effect of the extraction volume and extraction time over fluorene recovery

The data collected from this experiment was the foundation for the development of the following extraction protocol: The extraction of fluorene from the matrix started with sample-to-toluene mixture in 1:1 ratio for the first extraction and 1:0.5 for the second and the third extraction. Prior the separation of the phases in the funnel the mixture of sample and toluene was shaken on orbital shaker for 45 min at 150 rpm. The organic fractions of all three extractions were collected, evaporated under vacuum, resuspended in ACN and were subject of quantification on HPLC system.

2.3. Optimization of pyrene recovery

The increase in extraction duration for pyrene was an expected outcome of its pronounced hydrophobicity. To overcome the distributive forces binding the analyte to the complex biological medium, the initial stirring period was extended to ensure that the distributive equilibrium between the matrix and the hexane phase was fully reached (**Fig. 3**).

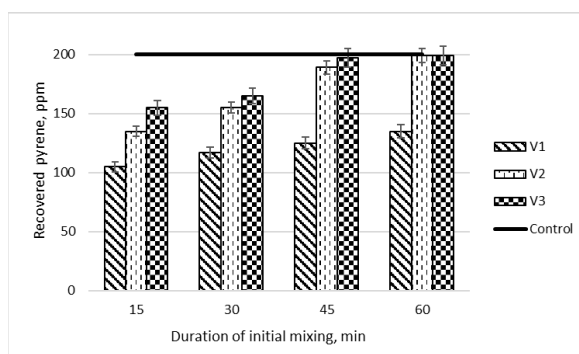


Fig. 3. Effect of the extraction volume and extraction time over pyrene recovery

As clearly demonstrated in the **Fig. 3**, V1 fails to achieve optimal recovery of pyrene from the matrix. Once again, both V2 and V3 demonstrate

optimal results. In the case of V3, complete recovery of the spiked pyrene is achieved following a 45-minute initial sample treatment, whereas V2 requires an initial contact time of 60 minutes. Based on these findings, the following protocol was established for the extraction of pyrene from *T. versicolor* culture broth: The extraction of pyrene from the experimental aqueous matrix was conducted through a triple-stage treatment with hexane. In the first extraction step, a 1:1 sample-to-solvent ratio was utilized with a stirring time of 60 minutes. This was followed by phase separation in a separation funnel, after which the sample was mixed with fresh solvent at a 1:0.5 ratio, homogenized for 30 seconds, and separated again. For the third extraction, the ratio remained 1:0.5 in favor of the sample. The collected organic fractions were pooled, evaporated under vacuum, and resuspended in acetonitrile for the quantitative determination of pyrene concentration.

2.4. Optimization of phenanthrene recovery

Once ethyl acetate was selected as the optimal extractant for phenanthrene, achieving a recovery rate of 99.9% (**Table 1**), subsequent experiments focused on optimizing the extraction protocol. This involved evaluating the necessity of pre-extraction stirring with the initial solvent volume, as well as the solvent-to-sample ratios used in Variants V1, V2, and V3. During the course of the experiments, it was established that additional pre-stirring was unnecessary when applying Variant V2, leading to its selection as the optimal procedure. Based on these results, the following protocol for phenanthrene extraction was established: The sample is mixed in a 1:1 ratio with ethyl acetate in a separation funnel, shaken vigorously for 30 seconds, and allowed to stand until phase separation is complete, after which the organic fraction is collected. The extraction is performed in triplicate. The resulting organic fractions are pooled, evaporated under vacuum, and resuspended in acetonitrile for the quantitative determination of the phenanthrene recovered from the samples.

Conclusion

The present study successfully established and validated highly efficient extraction protocols for four representative polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) – acenaphthylene, phenanthrene, fluorene, and pyrene – within the complex biolog-

ical matrix of *Trametes versicolor* culture medium. Through a systematic evaluation of various organic solvents and procedural parameters, we demonstrated that a "one-size-fits-all" approach is insufficient for multicomponent PAH analysis. Ethyl acetate was identified as the optimal extractant for acenaphthylene and phenanthrene, while toluene and hexane were essential for achieving quantitative recovery of fluorene and pyrene, respectively. Among the tested variants, Variant 2 (V2), utilizing a 1:1 initial solvent-to-sample ratio followed by two 1:0.5 cycles, was established as the most effective strategy. It ensured near-complete recovery (>99%) while reducing solvent consumption by 33% compared to higher-volume alternatives. The study highlighted the necessity of extended mixing times (up to 60 minutes) for highly lipophilic analytes like pyrene to overcome the distributive forces of the biological medium. The optimized protocols developed in this research eliminate the need for complex mathematical correction factors, providing a robust and reproducible foundation for monitoring biodegradation kinetics. These results ensure that subsequent observations of fungal metabolic activity are based on high-precision analytical data, ultimately enhancing the reliability of bioremediation studies involving ligninolytic fungi.

References

1. Azevedo D.A., Gerchon E., Reis E.O. 2004, Monitoring of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in water from Paraíba do Sul River, Brazil, *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 292.
2. Brazkova M., Angelova G., Krastanov A. 2019, Biodegradation of bisphenol A during submerged cultivation of *Trametes versicolor*, *Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences*, vol. 9, No. 2.
3. Brazkova M., Angelova G., Stefanova P. et al. 2024, Biodegradation of pyrene during submerged cultivation of *Trametes versicolor*, *BIO Web Of Conferences*, 102, 02001.
4. Chang B.V., Chang Y.M. 2016, Biodegradation of toxic chemicals by *Pleurotus eryngii* in submerged fermentation and solid-state fermentation, *Journal of Microbiology, Immunology and Infection*, 49, 175-181.
5. da Silva M., Cerniglia C., Pothuluri J. et al. 2003, Screening filamentous fungi isolated from estuarine sediments for the ability to oxidase polycyclic aromatic hydrocarbons, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 19, 399-405.
6. Fan Z., Lin L. 2011, Exposure Science: Contaminant mixtures, *Encyclopedia of Environmental Health*, Elsevier, 645-656.

7. Garon D., Krivobok S., Seigle-Murandi F. 2000, Fungal degradation of fluorene, *Chemosphere*, 40, 91-97.
 8. Han M.J., Choi H.T., Song H.G. 2004, Degradation of Phenanthrene by *Trametes versicolor* and its laccase, *The Journal of Microbiology*, 42, 94-98.
 9. Ifegwu O.C., Anyakora C. 2015, Polycyclic aromatic hydrocarbons: part I. Exposure, *Advanced Clinical Chemistry*, 72, 277-304.
 10. Manoli E., Samara C. 1999, Polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters: sources, occurrence and analysis, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 18, 417-428.
 11. Manoli E., Samara C. 1996, Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste waters and sewage sludge: Extraction and clean-up for HPLC analysis with fluorescence detection, *Chromatographia*, 43, 487-495.
 12. Menichini E., Bocca B. 2003, Polycyclic aromatic hydrocarbons. – In: *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*, Caballero B. (ed.), Cambridge, MA, Academic Press, 4616-4625.
 13. Ofman P., Struk-Sokolowska J., Skoczko I. et al. 2020, Alternated biodegradation of naphthalene (NAP), acenaphthylene (ACY) and acenaphthene (ACE) in an aerobic granular sludge reactor (GSBR), *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121184.
 14. Pereira Netto A.D., Sisinnio C.L.S., Moreira J.C. et al. 2002, Polycyclic aromatic hydrocarbons in leachate from a Municipal Solid Waste Dump of Niterói City, RJ, Brazil, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 68, 148-154.
 15. Poonthirigpun S., Pattaragulwanit K., Paengthai S. et al. 2006, Novel intermediates of acenaphthylene degradation by *Rhizobium* sp. strain CU-A1: Evidence for naphthalene-1,8-dicarboxylic acid metabolism, *Applied and environmental microbiology*, 72, 6034-6039.
 16. Schocken M.J., Gibson D.T. 1984, Bacterial oxidation of the polycyclic aromatic hydrocarbons acenaphthene and acenaphthylene, *Applied Environmental Microbiology*, 48, 10-16.
 17. Srivastava P., Sreekrishnan T.R., Nema A.K. 2017, Degradation of Low-Molecular-Weight PAHs: Naphthalene, Acenaphthylene, Phenanthrene, and Fluorene, *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 21, 4.
 18. Titato G.M., Lanças F.M. 2005, Comparison Between Different Extraction (LLE and SPE) and Determination (HPLC and Capillary-LC) Techniques in the Analysis of Selected PAHs in Water Samples, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 28(19), 3045-3056.
 19. Zaugg S., Burkhardt M., Burbank T. et al. 2006, Determination of Semivolatile Organic Compounds and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Solids by Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Methods of National Water Quality Laboratory, Denver, Colorado, U.S. Geological Survey.
-

Mariya Brazkova, PhD
Department of Microbiology and Biotechnology
University of Food Technologies
Plovdiv, Bulgaria
e-mail: mbrazkova@uft-plovdiv.bg

Petya Stefanova, PhD
Department of Microbiology and Biotechnology
University of Food Technologies
Plovdiv, Bulgaria
e-mail: petyastefanova@uft-plovdiv.bg



НАЛИЧИЕ НА ГЕНЕТИЧНО МОДИФИЦИРАНИ ЕЛЕМЕНТИ В МЕСНИ ПРОДУКТИ: СКРИНИНГ И КОЛИЧЕСТВЕНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА СОЕВА ЛИНИЯ MON 40-3-2 ЧРЕЗ EVENT-СПЕЦИФИЧЕН PCR МЕТОД

Петя Стефанова, Мария Бръзкова

OCCURRENCE OF GENETICALLY MODIFIED ELEMENTS IN MEAT PRODUCTS: SCREENING AND EVENT-SPECIFIC PCR QUANTIFICATION OF THE MON 40-3-2 SOYBEAN EVENT

Petya Stefanova, Mariya Brazkova

ABSTRACT: The rapid development of biotechnology has significantly transformed global agriculture and the food supply chain, with genetically modified (GM) crops becoming widely integrated into food system since their first commercial introduction in 1996. Soybean represents the most extensively cultivated transgenic crop worldwide, with the MON 40-3-2 event (Roundup Ready®) being one of the most prevalent and historically significant GM events. Despite its agronomic benefits, the increasing and sometimes undeclared incorporation of GM soybean-derived ingredients into processed foods has raised ongoing concerns regarding food authenticity, consumer transparency, and regulatory compliance. These issues highlight the necessity for robust traceability systems and reliable analytical methodologies capable of ensuring accurate detection and quantification of GM material. The present study employed PCR-based screening combined with event-specific qPCR analysis to detect and quantify the MON 40-3-2 soybean event in commercially available meat products on the Bulgarian market. A total of 36 meat products without GM labeling claims were analyzed to evaluate labeling accuracy and compliance with EU regulatory requirements. The screening results revealed that 23 samples (63.89%) contained GM elements, including the CaMV 35S promoter and/or the *epsps* gene. Event-specific analysis confirmed the presence of MON 40-3-2 in 20 of these positive samples. Quantification showed that five products contained less than 0.1% GM content, while 12 samples fell within the 0.1–0.9% range. Notably, three samples exceeded the 0.9% threshold established by Regulation (EC) No 1829/2003, indicating non-compliance with mandatory labeling requirements. Overall, 8.33% of all tested products were incorrectly labeled. These findings demonstrate the widespread presence of GM soybean-derived material in meat products and reveal gaps in labeling compliance, underscoring the need for strengthened monitoring and enforcement within the Bulgarian food control system.

Key words: GMO, soybean event MON 40-3-2, screening, qPCR, meat products, EU legislation

Introduction

The swift advancement of biotechnology has fundamentally transformed modern agriculture and the global food supply chain. Genetic engineering facilitates the precise transfer of genetic material between unrelated species, creating genetically modified organisms (GMOs) with enhanced traits, such as increased yield, resistance to pests, and tolerance to specific herbicides (Battista and Oliveira, 2009; Holst-Jensen, 2012). Since the first commercial plantings in 1996, the global adoption of biotech crops has seen unprecedented growth. By 2025, the global landscape of biotechnology has reached a significant milestone, with the area utilized for biotech crop production expanding to 206.3 million hectares and

regulatory approvals for cultivation granted in more than 30 countries (ISAAA, 2026). Soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) remains the most prominent transgenic crop, consistently accounting for approximately 50% of the total global biotech area, which now exceeds 100 million hectares. Furthermore, genetically modified (GM) varieties represent over 85% of total global soybean production, a figure anticipated to surpass 400 million metric tons during the 2024/25 season (OECD and FAO, 2025; ISAAA, 2026). These statistics underscore the deep integration of GM events into the global food and feed supply chains, raising critical requirements for robust traceability and analytical verification (Holst-Jensen, 2012).

While the current landscape of transgenic soybean is increasingly diverse, boasting over 56 registered events featuring traits such as modified fatty acid profiles and resistance to lepidopteran insects, herbicide tolerance remains the most dominant characteristic (ISAAA, 2026). Among these, the MON 40-3-2 event (commercially known as Roundup Ready™), developed by Monsanto, is arguably the most representative GM crop in history. This event was engineered to express the CP4 EPSPS protein derived from the soil bacterium *Agrobacterium tumefaciens*, which confers high tolerance to glyphosate-based herbicides (Shao and Jeong, 2024; Holst-Jensen, 2012).

Soybean protein products are extensively utilized in the food industry due to their superior nutritional, functional, and health-promoting properties (McClements and Grossmann, 2021). Characterized by a high biological value and a complete profile of essential amino acids, soy protein has become a key ingredient in food processing (OECD and FAO, 2025). Global production exceeds 1 million tons annually, with approximately 55% incorporated into the meat industry, where soybean is a ubiquitous additive. Its functional properties, such as emulsification, water binding, and texturizing, make it particularly suitable for products like sausages, hamburgers, luncheon meats, and minced meat preparations, contributing to emulsion stability, structural integrity during thermal processing, and improved juiciness of the final product. (McClements and Grossmann, 2021; da Silva et al., 2024).

Despite these technological and nutritional advantages, the widespread and sometimes undeclared use of soy proteins raises important concerns regarding food authenticity and consumer transparency (Conter, 2024). These concerns are further amplified by the incorporation of GM soybean into processed foods, which has stimulated considerable scientific and public debate related to environmental biodiversity, human health, and food safety (Fanelli et al., 2021). As a result, the development of robust traceability and analytical strategies has become essential to ensure regulatory compliance and to strengthen public trust (Conter, 2024; Fanelli et al., 2021).

In this context, despite the commercial introduction of second-generation GM events, the original MON 40-3-2 event remains the primary focus for analytical laboratories and regulatory authorities. Its long-standing presence on the global market, combined with its extensive use as a functional additive, particularly in the meat in-

dustry, makes its accurate detection and quantification crucial for enforcing international labeling standards and supporting reliable food control systems (Grazina et al., 2017).

In response to these concerns, the European Union has implemented a rigorous legal framework to regulate the trade and labeling of GMOs. According to Regulation (EC) No 1829/2003, mandatory labeling is required for all food and feed products containing more than 0.9% of authorized GM material, provided its presence is adventitious or technically unavoidable (Regulation (EC) No 1829/2003). To enforce this legislation, many countries have developed specific analytical methodologies to verify the authenticity of raw materials and finished products.

Currently, Polymerase Chain Reaction (PCR) based methods are the gold standard for GMO detection due to their exceptional specificity, sensitivity, and efficiency (Li et al., 2022). Analytical strategies generally follow a hierarchical approach. The initial step typically involves screening for common transgenic elements, such as the 35S promoter from the Cauliflower Mosaic Virus (CaMV) and the *epsps* gene from a soil bacteria *Agrobacterium tumefaciens*, encoding resistance to glyphosate-containing herbicides (Barbau-Piednoir et al., 2010; Yoke-Kqueen et al., 2011). This allows for a rapid and cost-effective discrimination between GMO-free samples and those containing transgenic DNA (Kuprešanin et al., 2025; Bogozalec Košir et al., 2023). Further, real-time PCR techniques are widely recognized as highly effective tools for GMO detection in processed foods, owing to their high sensitivity, specificity, and reduced risk of carry-over contamination (Kim et al., 2016). Despite significant advances in analytical methodologies, real-time PCR continues to be the most reliable approach for the quantification of GM material in agricultural and food products, as many alternative techniques still lack full practical applicability and/or robust quantitative capabilities (Grazina et al., 2017). As a result, real-time PCR is often considered superior to conventional PCR not only for quantitative purposes but also for qualitative analysis in complex and highly processed food matrices (Kim et al., 2016). However, for precise identification and compliance verification, event-specific quantitative PCR (qPCR) is required. By targeting the unique junction between the integrated transgene and the host genome, event-specific methods provide the highest level of selectivity (He et al., 2025).

While numerous studies have investigated the prevalence of GM soybean in various markets, including Brazil (Branquinho et al., 2010; Dinon et al., 2010), Turkey (Turkce et al., 2015; Ulca et al., 2014), Serbia (Taski-Ajdukovic et al., 2009; Zdjelar et al., 2013), Hungary (Ujhelyi et al., 2008), Saudi Arabia (Elsanhoty et al., 2013), South Korea (Kim et al., 2016) and China (Wang and Zhu, 2016), comprehensive data regarding the Bulgarian market remain limited. Although the analyzed foods included some meat products such as, sausages, hamburgers, luncheon meats and minced meats, there is still a notable lack of research focusing on the molecular analysis of meat products for the presence of undeclared transgenic soybean events. Given that meat products represent a high-risk category for the “hidden” incorporation of GM soy, systematic monitoring is essential to ensure food authenticity and transparency.

In this context, the present study aimed to perform a molecular screening combined with event-specific PCR quantification of the MON 40-3-2 soybean event in a variety of meat products commercially available on the Bulgarian market. By targeting products without GM labelling claims, the study seeks to assess the accuracy of food labeling practices and verify compliance with the 0.9% threshold established by EU legislation, thereby contributing valuable data on the authenticity and traceability of meat products within the local food supply chain.

Materials and Methods

Samples and reference materials

The samples used in this study comprised 36 meat products with no declared GM content on their labels. They were categorized into three groups: raw meat products (13 samples), processed meat products (18 samples), and smoked or dry-cured meat products (5 samples). Certified Reference Materials ERM-BF410dk and ERM-BF410gk (IRMM, Geel, Belgium) served as positive controls and standards for evaluating the transgenic soybean event MON 40-3-2.

DNA extraction

All samples were homogenized using a VWR 431 laboratory homogenizer (VWR, USA). A modified CTAB extraction procedure was

employed to obtain DNA from both the experimental samples and the controls (Stefanova et al., 2013). DNA concentration was quantified by absorbance at 260 nm, with purity assessed using the A_{260}/A_{280} ratio (Shimadzu UV-VIS, Shimadzu Corporation, Japan). The final DNA concentration was adjusted to 50 ng/μl. Each sample and control was extracted in triplicate.

PCR analysis of meat products for the presence of soybean DNA and transgenic elements (the CaMV 35S promoter and the epsps gene)

The amplification of the endogenous *lec* gene and the transgenic elements (the CaMV 35S promoter and the *epsps* gene) was conducted according to Stefanova et al. (Stefanova et al., 2025). Initially, the meat products were subjected to PCR analysis for the presence of soybean DNA. The amplified fragments were analyzed by electrophoresis in 2 % agarose gel carried out in 0.5x TBE buffer for 60 min at 100 V, stained with Safe View Nucleic Acid Stain (NBS Biologicals, Huntingdon, England). The agarose gel was visualized under UV light, using MiniBIS Pro transilluminator and gel documentation system (DNR Bio-Imaging Systems, Jerusalem, Israel). Further, all positive samples from the soybean DNA detection assay were screened for the presence of the transgenic elements (the CaMV 35S promoter and the *epsps* gene).

Event-specific PCR quantification of MON 40-3-2

Positive samples for the presence of the transgenic elements (the CaMV 35S promoter and/or the *epsps* gene) were subjected to event-specific real-time PCR assay for quantification of GM soybean event MON 40-3-2. Event-specific qPCR was carried out with 7300 Real-Time PCR System (Applied Biosystems, Germany). The oligonucleotide primers and probes are presented in Table 1. The PCR reaction was performed in a final volume of 25 μl, containing 5 μl DNA extract, 1X Maxima Probe qPCR Master Mix, 150-200 nM of each primer and 50-200 nM of each probe. Parameters of amplification were as follow: UNG at 50°C for 2 min; initial denaturation at 95°C for 10 min; 45 cycles of denaturation at 95°C for 15 s and annealing & extension at 60°C for 60 s. PCR amplification of each sample was performed in three replicates.

Table 1. Oligonucleotide primers and probes used in event-specific qPCR

Target	Primer / Probe	Sequence (5' – 3')
<i>lec</i> gene	Lec F	5' – CCA GCT TCG CCG CTT CCT TC – 3'
	Lec R	5' – GAA GGC AAG CCC ATC TGC AAG CC – 3'
	Lec P	6-FAM 5' – CTT CAC CTT CTA TGC CCC TGA CAC – 3' TAMRA
MON 40-3-2	40-3-2 AF	5' – TTC ATT CAA AAT AAG ATC ATA CAT ACA GGT T – 3'
	40-3-2 AR	5' – GGC ATT TGT AGG AGC CAC CTT – 3'
	40-3-2 AP	6-FAM 5' – CCT TTT CCA TTT GGG – 3' MGBNFQ

For the generation of standard curves, five standards with defined copy numbers of soybean genomic DNA and GM soybean event MON 40-3-2 were used. The first standard (S_1) consisted of a DNA extract derived from a 10 % GM soybean MON 40-3-2 reference material (ERM-BF410gk, IRMM, Belgium) at a concentration of 30 ng/ μ l. The remaining standards were prepared through serial dilutions of S_1 using a fourfold dilution factor (1:4).

Results and discussion

DNA extraction, concentration and purity

The results of the spectrophotometric assessment of DNA concentration and purity are presented in Table 2.

Table 2. Concentration and purity of DNA extracts from meat products

Products	DNA concentration range (ng/ μ l)	A_{260}/A_{280}
Raw meat products	89.7 – 386.5	1.81 – 1.92
Processed meat products	121.4 – 419.6	1.79 – 1.95
Smoked/Dry-cured meat products	214.6 – 495.3	1.80 – 1.87

The quality and yield of isolated DNA are critical parameters in sample preparation for

subsequent PCR analysis. DNA concentrations varied depending on the type of meat product. The highest values were observed in raw meat products, ranging from 89.7 ng/ μ l to 386.57 ng/ μ l, with comparable results obtained for processed meat products (Table 1). The highest DNA concentrations overall were recorded in smoked and dry-cured products, ranging from 214.6 to 495.3 ng/ μ l.

The purity of DNA extracts across all sample groups was high, with A_{260}/A_{280} ratios between 1.79 and 1.95. Spectrophotometric evaluation of DNA concentration and purity indicates that the CTAB extraction method provided effective removal of contaminants, including polysaccharides, polyphenols, and proteins.

PCR analysis of meat products for the presence of soybean DNA and transgenic elements (the *CaMV* 35S promoter and the *epsps* gene)

DNA extracts from all meat products were subsequently subjected to PCR analysis to detect the taxon-specific *lec* gene in order to confirm their suitability for amplification. All extracts yielded a positive signal for soybean DNA and were therefore considered suitable for further PCR analysis targeting the *CaMV* 35S promoter and the *epsps* gene. The obtained results are presented in Table 3. The *CaMV* 35S promoter was detected in 9 of 13 raw meat products, 11 of 18 processed meat products, and 3 of 5 smoked or dry-cured meat products (Table 3), giving a total of 23 positive samples.

Table 3. Screening of meat products for the presence of the *lec* gene, the *CaMV* 35S promoter and the *epsps* gene

Products	Number of samples (n)	<i>lec</i> gene	<i>CaMV</i> 35S promoter	<i>cp4 epsps</i> gene
Raw meat products	13	13	9	9
Processed meat products	18	18	11	10
Smoked / Dry-cured meat products	5	5	3	2
Total	36	36	23	21

Further, the *epsps* gene was identified in 9 raw meat products, 10 processed meat products, and 2

smoked or dry-cured meat products. Notably, the *CaMV* 35S promoter was detected in two more

samples than the *epsps* gene, suggesting the presence of different GM soybean events. Overall, the screening analysis showed that twenty-three samples contained either the CaMV 35S promoter, the *epsps* gene, or both, representing 63.89% of the analyzed products (Figure 1).

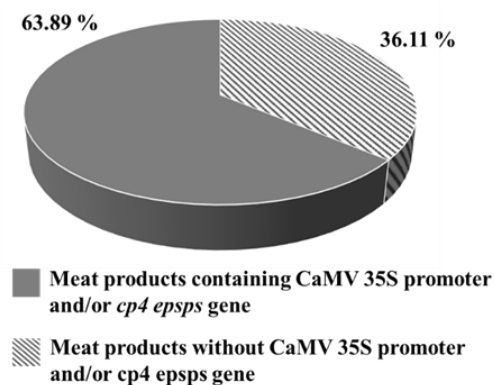


Fig. 1. Percentage content of the CaMV 35S promoter and the *epsps* gene in the analyzed meat products

The obtained results are consistent with those reported by other authors. During the period 2000–2005, Greiner et al. analyzed 100 soy products and reported that 13 % of samples contained DNA from the GM soybean event MON 40-3-2 (Roundup Ready®) in 2000, increasing to 78% in 2005 (Greiner et al., 2005; Greiner and Konietzny, 2008). This finding demonstrates a rapid rise in the proportion of products containing GM soybean on the Brazilian market. Ujhelyi et al. (2008) screened 208 soy products on the Hungarian market for the presence of the CaMV 35S promoter and the T-nos terminator sequences and detected transgenic DNA in 80 samples (38.46%). Similarly, Dinon et al. (2010) analyzed 59 soy and meat products from the Brazilian market, detecting the *lec* gene in 54 samples and transgenic DNA from the GM soybean event MON 40-3-2 in 6 samples. In another study, Taski-Ajdukovic et al. (2009) applied a duplex PCR method targeting the *lec* gene and the CaMV 35S promoter and reported the presence of transgenic DNA in 12 samples (24% of the analyzed meat products). Nikolic et al. (2009) examined 347 soy products with varying degrees of processing and identified 39 samples containing the CaMV 35S promoter and T-nos terminator sequences. Similar results (63.33%) were reported by Kim et al. (2013), who analyzed 30 soybean-derived food products from South Korean and U.S. markets and found that 19 samples tested positive for GM Roundup Ready

soybean (RRS). Significantly lower results were reported by Grazina et al. (2017), who found that, out of 73 soybean-containing samples, 6 tested positive for the GTS 40-3-2 event.

The published data on the occurrence of GM soybean DNA in food products reveal considerable variation in the proportion of samples containing transgenic material. On the one hand, this proportion has increased over time, reflecting the continuous introduction of new GM soybean events and the growing share of transgenic soybeans relative to conventional varieties. On the other hand, the reported percentages depend on the type of food matrix analyzed, as well as the geographical region in which the studies were conducted.

The results obtained in the present study indicate a widespread distribution of GM soybean events in meat products and highlight the need for strict and reliable control, including the quantitative determination of the most prevalent event, MON 40-3-2.

Event-specific PCR quantification of MON 40-3-2

Given that the GM soybean event MON 40-3-2 remains the primary target for analytical laboratories and regulatory authorities, all samples positive for the CaMV 35S promoter and the *epsps* gene were further analyzed using an event-specific real-time PCR assay for quantification of this event. The real-time PCR quantification was performed in parallel reactions, targeting taxon-specific *lec* gene and the event-specific MON 40-3-2 sequences, using calibration curves for each target. The calibration curve parameters demonstrated the excellent performance of the methods used, as the correlation coefficients (R^2) of the standard curves exceeded 0.997 and PCR efficiencies ranged from 94.97 % to 98.60 % (Table 4).

Table 4. Calibration curve parameters for quantitative real-time PCR analysis

Target	$R^2 \pm SD$	E, % $\pm SD$
<i>Lec</i> gene	0.997 ± 0.002	98.60 ± 6.69
MON 40-3-2	0.997 ± 0.001	94.97 ± 1.43

The quantitative real-time PCR results for the GM soybean event MON 40-3-2 in the analyzed meat products are presented in Table 5. The results obtained for the positive control sample (ERM-BF410dk, containing 1% MON 40-3-2) confirmed the accuracy of the method (Table 5).

The data showed that 20 out of 23 meat samples tested positive for the MON 40-3-2 soybean event, while three samples likely contained other GM events, as indicated by the presence of the CaMV 35S promoter and/or the *epsps* gene. The MON 40-3-2 content was below 0.1% in 5 of the

tested products, whereas 12 samples contained this transgenic event within the range of 0.1 – 0.9%. According to EU legislation, the MON 40-3-2 content in these samples was below the 0.9% threshold and therefore does not require labeling (Regulation (EC) No 1829/2003).

Table 5. Event-specific PCR quantification of MON 40-3-2 in meat products containing the CaMV 35S promoter and the *epsps* gene

Sample	<i>lec</i> gene		MON 40-3-2		MON 40-3-2
	Ct $\pm$ SD	Copy number $\pm$ SD	Ct $\pm$ SD	Copy number $\pm$ SD	
Positive	22.94 $\pm$ 0.04	126 935 $\pm$ 1 062	32.92 $\pm$ 0.01	1 276 $\pm$ 16	1.01
Negative	ND *	ND *	ND *	ND *	ND *
1	23.13 $\pm$ 0.14	116 490 $\pm$ 4 163	33.80 $\pm$ 0.11	728 $\pm$ 42	0.63
2	22.93 $\pm$ 0.01	137 746 $\pm$ 707	35.38 $\pm$ 0.04	257 $\pm$ 6	0.19
3	23.00 $\pm$ 0.05	124 917 $\pm$ 2 357	37.42 $\pm$ 0.24	66 $\pm$ 8	0.05
4	23.57 $\pm$ 0.05	83 669 $\pm$ 2 372	37.75 $\pm$ 0.15	55 $\pm$ 6	0.07
5	22.87 $\pm$ 0.08	140 711 $\pm$ 1 814	32.85 $\pm$ 0.10	1 339 $\pm$ 86	0.95
6	23.20 $\pm$ 0.23	107 565 $\pm$ 9 402	35.43 $\pm$ 0.03	249 $\pm$ 4	0.23
7	23.11 $\pm$ 0.04	117 614 $\pm$ 3 445	36.61 $\pm$ 0.22	196 $\pm$ 17	0.17
8	22.85 $\pm$ 0.08	141 457 $\pm$ 1 814	33.01 $\pm$ 0.10	1 043 $\pm$ 73	0.74
9	24.67 $\pm$ 0.06	27 579 $\pm$ 2 415	38.34 $\pm$ 0.09	46 $\pm$ 3	0.17
10	26.06 $\pm$ 0.02	10 232 $\pm$ 178	38.24 $\pm$ 0.17	48 $\pm$ 4	0.47
11	24.96 $\pm$ 0.10	22 377 $\pm$ 1 570	38.30 $\pm$ 0.12	47 $\pm$ 3	0.21
12	27.45 $\pm$ 0.14	6 790 $\pm$ 427	ND *	ND *	ND *
13	25.80 $\pm$ 0.14	13 975 $\pm$ 1 252	37.96 $\pm$ 0.11	62 $\pm$ 4	0.44
14	27.44 $\pm$ 0.09	6 779 $\pm$ 185	38.47 $\pm$ 0.06	44 $\pm$ 1	0.65
15	26.01 $\pm$ 0.01	10 490 $\pm$ 16	37.83 $\pm$ 0.11	66 $\pm$ 4	0.63
16	25.94 $\pm$ 0.14	12 599 $\pm$ 1 102	ND *	ND *	ND *
17	24.13 $\pm$ 0.02	55 398 $\pm$ 921	33.46 $\pm$ 0.17	928 $\pm$ 17	1.68
18	22.83 $\pm$ 0.10	146 876 $\pm$ 546	34.03 $\pm$ 0.01	626 $\pm$ 7	0.42
19	23.18 $\pm$ 0.14	108 112 $\pm$ 7 045	37.46 $\pm$ 0.17	61 $\pm$ 3	0.06
20	23.61 $\pm$ 0.05	83 447 $\pm$ 2 292	37.25 $\pm$ 0.15	64 $\pm$ 6	0.08
21	28.12 $\pm$ 0.18	3 866 $\pm$ 543	37.16 $\pm$ 0.06	69 $\pm$ 6	1.78
22	26.57 $\pm$ 0.01	9 244 $\pm$ 21	ND *	ND *	ND *
23	27.32 $\pm$ 0.12	6 257 $\pm$ 19	36.14 $\pm$ 0.02	178.00	0.67

* ND – not detected

The results showed that three samples contained GM material above the 0.9% threshold (samples 5, 17, and 21 with MON 40-3-2 levels of 0.95%, 1.68%, and 1.78%, respectively (Table 5). According to EU legislation (Regulation (EC) No 1829/2003), 8.33% of all analyzed meat products were incorrectly labeled with respect to GM content. These findings are consistent with those reported by Nikolić et al. (2009), who analyzed 347 soybean products and found that 29 contained MON 40-3-2 in the range of 0.1 – 0.9%, while 10

samples exceeded the 0.9% threshold. In the remaining samples, GM content was below 0.1%. Similarly, Ujhelyi et al. (2008) analyzed 80 GM positive soy-containing products and reported that 39 contained MON 40-3-2 below 0.1%, 28 samples fell within the range of 0.1 – 0.9%, and 15 products (approximately 6%) exceeded the 0.9% threshold. Rott et al. (2004) also detected MON 40-3-2 in 14 out of 36 soybean products, with levels ranging from 0.04% to 87.00%. In contrast, Grazina et al. (2017) reported a

comparatively low occurrence, with only 1.4% of analyzed samples exceeding the labeling threshold. Herzallah et al. (2012) similarly observed that approximately 2% of food and feed samples contained more than 1% MON 40-3-2 soybean.

Conclusions

In the present study, a range of commercially available meat products from the Bulgarian market was subjected to PCR-based screening for the detection of GM elements. The results revealed that 63.89 % of the samples contained the CaMV 35S promoter, the *epsps* gene, or both. These findings indicate a widespread presence of GM soybean-derived material in meat products and underscore the need for rigorous and reliable control measures, including the quantitative assessment of the most prevalent event, MON 40-3-2. Subsequent event-specific PCR analysis confirmed the presence of the MON 40-3-2 soybean event in 20 of the 23 positive samples. The RRS content was below 0.1 % in 5 of the tested products, while 12 samples contained this transgenic event within the range of 0.1 – 0.9 %. Three samples exceeded the 0.9 % threshold and, according to EU Regulation should be labeled (Regulation (EC) No 1829/2003). Overall, 8.33 % of all analyzed meat products were incorrectly labeled with respect to GM content. Taken together, these results highlight gaps in compliance with current labeling regulations and emphasize the need for strengthened monitoring and enforcement by the relevant Bulgarian authorities to ensure adherence to EU and national legislation.

References

1. Barbau-Piednoir, E., Lievens, A., Mbon-golo-Mbella, E. et al. 2010. SYBR®Green qPCR screening methods for the presence of “35S promoter” and “NOS terminator” elements in food and feed products. *European Food Research and Technology*, 230, 383–393.
2. Batista, R., Oliveira, M.M. 2009. Facts and fiction of genetically engineered food. *Trends in Biotechnology*, 27 (5), 277-286.
3. Bogožalec Košir, A., Muller, S., Žel, J. et al. 2023. Fast and Accurate Multiplex Identification and Quantification of Seven Genetically Modified Soybean Lines Using Six-Color Digital PCR. *Foods*, 12, 4156.

4. Branquinho, M.R., Ferreira, R.T.B., Cardarelli-Leite, P. 2010. Survey of compliance with labeling legislation in food containing GMOs in Brazil. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 220–225.
5. Conter M. 2024. Recent advancements in meat traceability, authenticity verification, and voluntary certification systems. *Italian Journal of Food Safety*, 14, 1: 12971.
6. da Silva, V.T., Mateus, N., de Freitas, V. et al. 2024. Plant-Based Meat Analogues: Exploring Proteins, Fibers and Polyphenolic Compounds as Functional Ingredients for Future Food Solutions. *Foods*, 13, 2303.
7. Dinon, A.Z., Treml, D., de Mello, C.S. et al. 2010. Monitoring of GMO in Brazilian processed meat and soy-based products from 2007 to 2008. *Journal of Food Composition and Analysis*, 23, 226–229.
8. Elsanhoty, R., Al-Turki, A.I., Ramadan, M. 2013. Prevalence of genetically modified rice, maize, and soy in Saudi food products. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 171, 883–899.
9. European Commission. Regulation (EC) No 1829/2003 of the European Parliament and of the Council of 22 September 2003 on genetically modified food and feed. Official Journal of the European Union 2003a; L268:1-23.
10. Fanelli, V., Mascio, I., Miazzi, M.M. et al. 2021. Molecular approaches to agri-food traceability and authentication: an updated review. *Foods*, 10, 1644.
11. GM Approval Database. ISAAA. 2026. *Report on Top Producers of Biotech/GM Crops in 2024*. Crop Biotech Update, April 1, 2026. <https://www.isaaa.org/gmapprovaldatabase>.
12. Grazina, L., Plácido, A., Costa, J. et al. 2017. Tracing two Roundup Ready™ soybean lines (GTS 40-3-2 and MON89788) in foods commercialised in Portugal. *Food Control*, 73, 1053–1060.
13. Greiner, R., Konietzny, U. 2008. Presence of genetically modified maize and soy in food products sold commercially in Brazil from 2000 to 2005. *Food Control*, 19, 499–505.
14. Greiner, R., Konietzny, U., Villavicencio, A.L.C.H. 2005. Qualitative and quantitative detection of genetically modified maize and soy in processed foods sold commercially in Brazil by PCR-based methods. *Food Control*, 16, 753–759.
15. He, Y., Dong, L., Yan, W. et al. 2025. A Multiplex PCR System for the Detection and Quantification of Four Genetically Modified Soybean Events. *Food Analytical Methods*, 18, 621–633.

16. Herzallah, S.M. 2012. Detection of genetically modified material in feed and foodstuffs containing soy and maize in Jordan. *Journal of Food Composition and Analysis*, 26, 169–172.
17. Holst-Jensen, A., Bertheau, Y., Loose, M. et al. 2012. Detecting un-authorized genetically modified organisms (GMOs) and derived materials. *Biotechnology Advances*, 30 (6), 1318–1335.
18. Kim, J.-H., Jeong, D., Kim, Y.-R. et al. 2013. Development of a multiplex PCR method for testing six GM soybean events. *Food Control*, 31, 2: 366–371.
19. Kim, J.-H., Song, J.-Y., Hong, Y. et al. 2016. Monitoring of genetically modified soybean events in sausage products in South Korea. *Food Control*, 67, 63–67.
20. Kuprešanin, A., Jarić, S., Novaković, Z. et al. 2025. Future perspectives of GMO detection in agriculture: strategies for electrochemical nucleic acid detection. *Microchimica Acta*, 192, 7: 457.21. Li, J., Li, J., Lin, S. et al. 2022. Advanced Technologies in On-Site Detection of Genetically Modified Products. *Agriculture*, 12, 888.
22. McClements, D.J., Grossmann, L. 2021. A brief review of the science behind the design of healthy and sustainable plant-based foods. *npj Science of Food*, 5, 17.
23. Nikolić, Z., Ajducovic, K., Jetvic, A., Marinkovic, D. 2009. Detection of GM soybean in food products by simultaneous employment of three pairs of PCR primers. *Food Research International*, 42, 439–452.
24. OECD-FAO. 2025. *Agricultural Outlook 2025-2034*. OECD Publishing, Paris/FAO, Rome.
25. Shao, L., Jeong, M. U. 2024. Expert opinion and public support of genetically modified food policy: Does deficit model work in China? Review of Policy Research, 41, 837–853.
26. Stefanova, P., Brazkova, M., Angelova, G. 2025. PCR screening of feed products for the detection of genetically modified soybean. *BIO Web of Conferences*, 170: 02007.
27. Stefanova, P., Taseva, M., Georgieva, T., Gotcheva, V., Angelov, A. 2013. A modified CTAB method for DNA extraction from soybean and meat products. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 27, 3: 3803–3810.
28. Taski-Ajdukovic, K., Nikolic, Z., Vujakovic, M. et al. 2009. Detection of genetically modified organisms in processed meat products on the Serbian food market. *Meat Science*, 81, 230–232.
29. Turkec, A., Kazan, H., Baykut, A. et al. 2015. Evaluation of DNA extraction methods in order to monitor genetically modified materials in soy foodstuffs and feeds commercialised in Turkey by multiplex real-time PCR. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 95, 386–392.
30. Ujhelyi, G., Vajda, B., Beki, E. et al. 2008. Surveying the RR soy content of commercially available food products in Hungary. *Food Control*, 19, 967–973.
31. Ulca, P., Balta, H., Senyuva, H.Z. 2014. A survey of the use of soy in processed Turkish meat products and detection of genetic modification. *Food Additives & Contaminants Part B*, 7, 261–266.
32. Wang, C., Zhu, Y. 2016. Investigation of transgenic soybean components in soybean from an area of China. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 96, 3169–3172.
33. Yoke-Kqueen, C., Yee-Tyan, C., Siew-Ping, K., Son, R. et al. 2011. Development of multiplex-PCR for Genetically Modified Organism (GMO) detection targeting EPSPS and Cry1Ab genes in soy and maize samples. *International Food Research Journal*, 18, 2.
34. Zdjelar, G., Nikolic, Z., Vasiljevic, I. et al. 2013. Detection of genetically modified soya, maize, and rice in vegetarian and healthy food products in Serbia. *Czech Journal of Food Sciences*, 31, 43–48.

Petya Stephanova, PhD
 Department of Microbiology and Biotechnology
 University of Food Technologies
 Plovdiv, Bulgaria
 e-mail: petyastefanova@uft-plovdiv.bg

Mariya Brazkova, PhD
 Department of Microbiology and Biotechnology
 University of Food Technologies
 Plovdiv, Bulgaria
 e-mail: mbrazkova@uft-plovdiv.bg



ПРЕДИМСТВАТА И НЕДОСТАТЪЦИТЕ ПРИ ХИМИЧЕСКО ТРЕТИРАНЕ НА ВОДИ ЗА ПРОМИШЛЕНИ КОТЛИ

Марияна Христова

ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF CHEMICAL WATER TREATMENT IN INDUSTRIAL BOILERS

Mariyana Hristova

Abstract: *The application of corrosion and scale protection of high-pressure industrial boilers is more than obligatory to ensure their reliable and safely operation. The most commonly used methods are through water deionization, physicochemical removal of oxygen and carbon dioxide, application of scale and corrosion inhibitors. The program used years ago with hydrazine, which absorbs oxygen and ammonia to correct the pH of the water is not applicable in modern steam generator systems. The current inhibitors for preventing corrosion from dissolved oxygen and carbon dioxide are similar chemical compounds on hydrazine, but on amine and carbonyl bases. Phosphates and phosphonates use for good heat exchange as prevent the formation of calcium and magnesium deposits, increase alkalinity and limit acid corrosion in boilers. Experience shows that both their deficiency and excessive use would also lead to problems in the boiler system.*

Key words: water treatment, boiler, DEHA, phosphate, monitoring, control, corrosion

Introduction

The conventional chemical water treatment of boiler systems for industrial use includes: demineralization (deionization) of the feedwater to the boiler, physical separation at elevated temperature and deaeration, equipment protection from acid attack through pH regulation within a specific range of activity of the remaining treatment chemicals. The most applicable are carbohydrazide, diethylhydroxylamine, methylethylketoxime, hydroquinone, as well as other amines, polyamines or a combination of them, which have the ability to react with dissolved oxygen and carbon dioxide in water. They prevent oxygen corrosion and that caused by carbonic acid [1]. In the recent past, hydrazine was the most common oxygen scavenger of all compounds, due to its high reactivity in reducing oxygen. The main limit of the application of volatile hydrazine comes from its highly toxic, carcinogenicity and mutagenicity [2, 10].

Phosphates and phosphonates are used as inhibitors against calcium-magnesium scale in industrial boilers with medium and high pressures. Various polymers are applied for the dispersion of suspended substances and their precipitation on the internal surfaces of the boilers [3]. Sodium hydroxide dosing is allowed to increase alkalinity

and correct pH, but its application is extremely limited.

Experiment

The considered steam generator system consists: a deaerator, a steam drum with a vertical arrangement of water heating pipes and natural water circulation, a steam superheater, an economizer for heat recovery from flue gases. The heating surfaces consist of concentric tube cells, which inside surfaces forms a cylindrical combustion chamber. The boiler operating parameters are: pressure up to 40 bar and temperature up to 280°C.

The boiler-utilisator is fed with demineralized water (DMW), it is obtained from a specialized chemical workshop at the thermal power plant. The boiler's productivity is 15 t/h, approximately 15.3 t/h is the feedwater and about 0.3 m³/h is the constant blowdown.

The separation of dissolved O₂, CO₂ and other aggressive gases from the DMW is carried out before the steam drum, feedwater passes through a deaerator, where it is heated to a temperature of 104°C by bubbling steam at a pressure of 2.5 bar through the water.

The steam is generated in the water heating pipes of the DMW boiler at the expense of the heat

The main fuel burned in it is factory hydrocarbon gas. The air required for combustion is sucked from the atmosphere to the furnace burner. The flue gases released during combustion give off their heat in a convective chamber of an economizer and are fed to the chimney. The heated water from the economizer is fed to the steam drum.

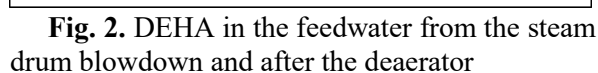
The diagram illustrates a steam boiler system. At the top left, a 'Дегидратор' (Deaerator) is connected to a 'ХОВ' (Water Inlet) and a 'ПНЦ' (Pressure Control) line. The deaerator feeds into the main boiler system. The boiler itself is labeled 'Котел-утилизатор' (Utilization Boiler) and consists of a main vertical section and a horizontal section at the top. A '3' is marked near the deaerator's output. To the right of the boiler is an 'Экономизер' (Economizer). The system includes several pumps, indicated by circles with 'a' inside, and various control valves and sensors, represented by diamonds and circles with numbers. The boiler is connected to a 'Комин' (Combiner) at the bottom right. At the bottom, there are two main output lines: 'Завод газ' (Gas to Plant) and 'Вздух' (Air), both equipped with pumps. The entire system is labeled 'Продукта' (Product) at the bottom center.

The metallurgical elemental composition of the steam generator system consists of high-strength and heat-resistant carbon steels: P265GH and P-355NH according to BDS EN 10216-2 and BDS EN 10028-3, structural steel according to S235JR EN 10025-2.

The contact of DMW with the internal steel surfaces of the boiler leads to the formation of a barrier layer of iron magnetite (Fe_3O_4), which, in turn has a protective function. The addition of a pH-correcting inhibitor aims to ensure that this layer remains continuous and does not break down. Low values of pH and carbonic acid content are detrimental to the resistance of magnetite. The

The principle of action of the protection against corrosion of the internal surfaces of the waste heat recovery boiler with a combined inhibitor of diethylhydroxylamine (DEHA), aminopropyldimethylamine (DMPA) and aminoethanol is through the absorption of dissolved gases and pH correction. The high reactivity of DEHA towards dissolved oxygen in the water, as well as prevention the formation of deposits, is the main advantage of the inhibitor, which is added after the deaerator. A disadvantage is its thermal instability in the steam drum and its decomposition to acidic compounds [7]. The standard for the content of residual DEHA in the treated water to the steam drum is from 0.1 ppm to 0.2 ppm.

The results of the latest measurements are presented at the end of the graph.



60

Fe₃O₄ layer, causing further scale accumulation and corrosion [6, 8].

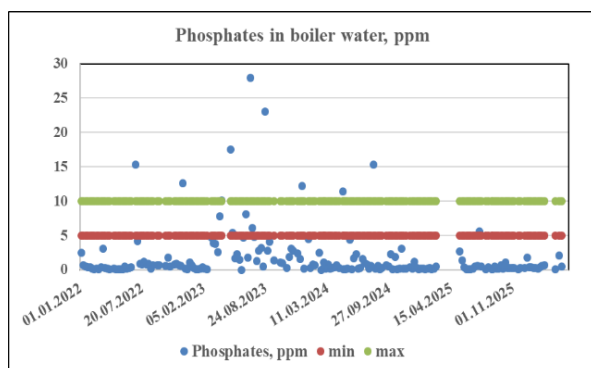


Fig.3. Phosphates in boiler water

In this case, the inhibitor is a mixture of phosphates with up to 10% NaOH, and during the period of operation of the boiler until its emergency shutdown, it was dosed below the minimum permissible limit value of 5 ppm, as shown in Fig. 3.

The saturation of the steam pipeline with sodium hydroxide occurs when the blowdowns are not carried out regularly and the steam condensate is periodically returned from the installation to the boiler. Evidence of this is the high sodium content in the steam of over 15 µg/l (Fig. 4) and the increased alkalinity of the condensate of over 0.12 mgeqv/l (Fig. 5) throughout the entire period of operation of the boiler.

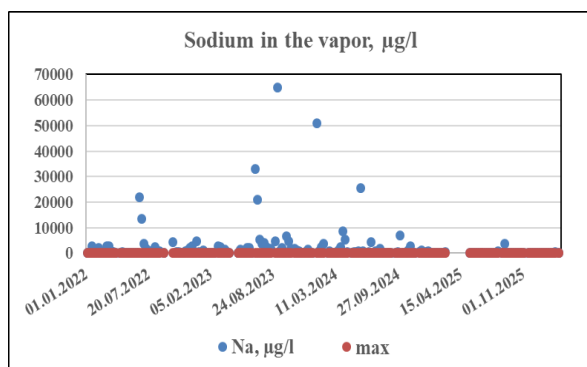


Fig. 4. Sodium content in the saturated steam after the drum

Excessive dosing of amines and phosphates can cause the so-called caustic corrosion, caustic cracking or alkaline embrittlement.

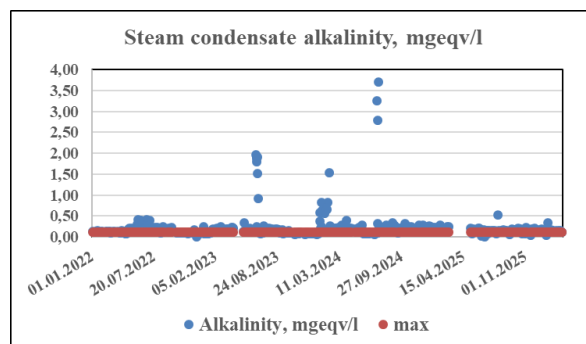


Fig.5. Steam condensate alkalinity

The mechanism of action of this specific type of corrosion is explained by the formation of a layer of vapor parallel between the boiler water and the tube wall, not enough water reaches the tube surface for effective heat transfer. The water near the superheated boiler wall quickly evaporates, leaving behind a concentrated NaOH solution, it is highly corrosive [5, 8].

Porous metal oxide deposits also allow the development of high concentrations of sodium hydroxide and subsequent corrosion by the same mechanism [5, 6].

Corrosion from the concentrated NaOH solution creates disproportionate ulcers, often called “gouges”, as shown in the photographs in Fig. 6. [5, 6].

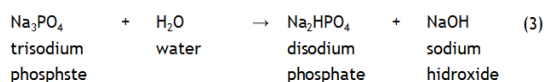
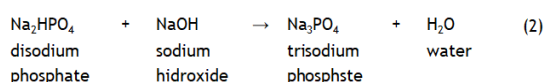
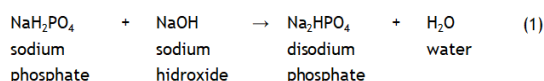


Fig. 6. “Caustic corrosion” of water heating pipes and samples of defective pipes

Steam generator systems fed with DMW or pure steam condensate can be protected from “caustic corrosion” by coordinated control of phosphates and pH.

Phosphates buffer the boiler water, reducing the likelihood of large changes in pH with increase sodium hydroxide concentration. Excess NaOH reacts with mono- or disodium phosphate, forming trisodium phosphate through reactions (1), (2), and (3). The amount of mono- or disodium phosphate must be sufficient to bind all the free sodium base and form trisodium phosphate. The scheme

of neutralization of NaOH by mono- and disodium phosphate is as follows [5, 9]:



The control of this process is achieved by feeding an appropriate type of phosphate into the drum to raise or lower the pH while maintaining an optimal concentration of phosphates. The amount of amines in the feedwater is also important. They can also drastically increase the pH of the water before the steam drum. The concentration of inhibitors and the pH of the water are reduced by more frequent blowdown.

Therefore, by monitoring the parameters of the water, steam and condensate in the steam generator system and regulating the dosage of inhibitors within the permissible limits and the frequency of blowdown, appropriate levels of protection against scale and corrosion are achieved, and the operating mode of the boiler unit is optimized.

Conclusion

The efficiency of the steam generator system process depends on compliance with the operating conditions (pressure, temperatures, loading), control of chemical dosage, regular removal of mechanical impurities, through the so-called blowdown and periodic measurement of key indicators of boiler water. Incorrect sampling for analysis, insufficient or inappropriate analyses at specific sampling points, uncontrolled dosing of inhibitors beyond permissible limits, return of condensate saturated with salts, mechanical impurities, corrosion products, inhibitors or their decomposition products leads to disruption of the heat exchange process, silting and clogging of the system with deposits and corrosion of the boiler. Dosing of inhibitors to the feed and boiler water has its advantages, but also disadvantages. Often, the lack of adequate monitoring and ineffective control causes breakdowns and costly repairs of boiler units. Constant automated monitoring and control of the parameters of these waters is a very effective modern solution.

References

1. Crovetto R., E. Murtagh, A.M. Rossi. 2011. Research evaluation of polyamine chemistry for boiler treatment: corrosion protection, Corrosion 2011, № 11391, pp. 1-15, <https://doi.org/10.5006/C2011-11391>
2. РЕГЛАМЕНТ (ЕО) № 1907/2006 от 18.12.2006 г. на Европейския парламент и на съвета относно регистрацията, оценката, разрешаването и ограничаването на химикали (REACH).
3. Erickson, DL. 2004. Evaluating polymers and phosphonates for use as inhibitors for calcium, phosphate and iron in steam boilers - Part 2, Analyst, 4522987, 11 (1), pp. 17-24.
4. Waleed E., A. Dirbas. 2022. Effect of corrosion on heat transfer through boiler tube, GSJ, 10 (1), 2320-9186, <https://www.globalscientificjournal.com/>
5. Handbook of boiler water supplies. GE power water and process technologies. <https://www.watertechnologies.com/handbook/handbook-industrial-water-treatment>
6. Porta R. D., H. M. Herro. 1991. The Nalco guide to boiler failure analysis, New York, McGraw-Hill, Inc.
7. Sipilä K., P. Ferreirós, T. Ikäläinen, A. Mikkelsen, I. Betova, M. Bojinov. 2024. Decomposition products of oxygen scavengers and their effect on corrosion of steam generator materials – I. Diethyl-hydroxylamine and carbonylhydrazide, Corrosion Science, 240, 112476.
8. Daneshvar-Fatah F., A. Mostafaei, R. Hosseinzadeh-Taghani, F. Nasirpour. 2013. Caustic corrosion in a boiler waterside tube: Root cause and mechanism, Engineering Failure Analysis, pp. 69-77.
9. Schuck J.J., I.T. Godlewski. 1985. Corrosion inhibitor method for the treatment for boiler water, EP0018083A1.
10. Sarmadi M., A.H. Ahi, N. Esmaili, M.R. Gohari Darabkhani. 2022. The high performance of diethylhydroxylamine in comparison with hydrazine for the removal of dissolved oxygen from boilers of power plant, Iran. J. Chem. Chem. Eng., 41, 8.

Mariyana Hristova, PhD
 Department of Industrial Technologies and Management
 Prof. Dr. Asen Zlatarov University, Burgas
 8010 Bourgas, Bulgaria
 e-mail: mariyana-hristova@abv.bg



ИЗСЛЕДВАНЕ НА ПОЛИФЕНОЛНОТО СЪДЪРЖАНИЕ, АНТИОКСИДАНТНИЯ КА- ПАЦИТЕТ И СИНЕРГИЧНИЯ ЕФЕКТ НА ЕКСТРАКТИ ОТ ГРОЗДОВИ СЕМКИ И РОЗМАРИН

Памела Георгиева, Явор Иванов

STUDY OF POLYPHENOL CONTENT, ANTIOXIDANT CAPACITY AND SYNERGISTIC EFFECT OF GRAPE SEED AND ROSEMARY

Pamela Georgieva, Yavor Ivanov

ABSTRACT: The growing interest in natural antioxidants determines the purpose of the present study. The replacement of synthetic antioxidants with natural ones is a subject of scientific interest due to the many health benefits. Extracts of plant origin are a valuable source of biologically active substances with wide industrial application. This is due to the rich polyphenol composition and high antioxidant activity. The aim of the study was to obtain extracts from grape seeds and rosemary leaves and to make a comparative analysis of their characteristics, as well as to assess the synergism between the two extracts. The extraction was carried out on a magnetic stirrer with a water-ethanol solution. The obtained extracts were dried at 40 °C for 24 hours and stored at 4 °C. The color characteristics of the extracts were determined. By appropriate analytical methods, the optimal extraction conditions, yield, total phenolic content and antioxidant capacity were determined. The analysis of the obtained data shows that the total phenolic content of the grape seed extract is significantly higher (994.73 mg GAE/100 g) compared to that of the rosemary extract (597.26 mg GAE/100 g). Similar to these results, the grape seed extract also exhibits higher antioxidant activity compared to the rosemary extract. The measured antioxidant capacity by the ABTS method of the grape seed extract is 78.97%, and that of the rosemary extract is 67.5%. A similar trend is observed in the DPPH method, where the antioxidant activity of the grape seed extract is 72.99%, and that of the rosemary extract is 34.92%. A synergistic effect was found, with an increase in antioxidant capacity by 4%, compared to the individual extracts. The influence of chlorophyll was additionally investigated, as the rosemary extract was subjected to purification with activated carbon. It was observed that the removal of chlorophyll leads to an increase in antioxidant activity, which can be associated with its potential participation in prooxidant processes. The antioxidant capacity measured by the ABTS method increased by 15%, while that result obtained by the DPPH method has increased by 40%. The results obtained show that the plant extracts possess high antioxidant activity, which highlights their potential for application in the pharmaceutical, cosmetic and food industries.

Key words: grape seed extract, rosemary extract, antioxidant activity, polyphenols, synergism.

Въведение

Съществуват множество интереси към естествените антиоксиданти от растителен произход. Това се дължи на факта, че те са ценен източник на фенолни съединения, които имат ключова роля в проявяването на антиоксидантната активност. Поради редица ползи за човешкото здраве, научният интерес е насочен към заместване на синтетичните антиоксиданти с растителни. Една от причините за търсенето на природни антиоксиданти е развитието на множество хронични и дегенеративни заболявания, причинени от оксидативен стрес (Forman et al., 2021). Защитата на клетъчната

мембрана от увреждане, причинено от свободните радикали се осъществява именно от антиоксидантите (Rahman 2007). Те се явяват в основата на инхибирането на реакциите на взаимодействие с кислорода (Poljsak et al., 2013). Това обуславя необходимостта от търсене на ефективни природни източници на антиоксиданти, способни да неутрализират реактивните кислородни видове и да ограничат уврежданията в биологичните системи (Chibuye et al., 2014). Фенолните съединения представляват едни от най-разпространените биоактивни вещества в гроздето, които притежават ключово значение за неговите антиоксидантни и

биологични свойства. Най-високи концентрации на фенолни съединения се откриват в семките и ципите на гроздето, които се считат за основни източници на биологично активни вещества (Hussain et al., 2021). Сред полифенолите, флаван-3-олите и техните производни представляват една от основните групи съединения, присъстващи в гроздето. Към тях се отнасят (+)-катехин, епикатехин и епикатехин-3-О-галат. Освен тези мономерни съединения, в гроздето се срещат и олигомерни и полимерни форми, известни като процианидини, включително димери на процианидините (B1–B5), процианидин C1 и процианидин B5-3-О-галат (Kanagarla et al., 2013). Тези съединения допринасят в значителна степен за антиоксидантната активност и биологичната стойност на гроздето и продуктите, получени от него. *Rosmarinus officinalis*, L., е ароматно растение от семейството *Lamiaceae*, което произхожда от Средиземноморския регион и представлява достъпна подправка с подчертана антиоксидантна активност (Cuvelier et al., 1996). Фотохимичният му състав включва разнообразни групи съединения, сред които фенолни киселини, флавоноиди, дитерпени, тритерпени и летливи компоненти. Основните биоактивни вещества в розмарина са фенолните дитерпени, като карнозна киселина и карнозол, които се считат за основни носители на антиоксидантната активност (Mena et al., 2016). Въпреки добре изучените свойства на отделните растителни екстракти, научният интерес е насочен към изучаване взаимодействието между комбинирани растителни екстракти. Счита се, че това може да доведе до синергичен ефект, при който общата антиоксидантна активност надвишава тази на индивидуалните компоненти. Този подход би бил обещаващ по отношение ефективността на природните антиоксиданти и тяхното приложение в индустрията (Villanueva-Bermejo et al., 2024). Растителните екстракти обикновено се получават чрез различни екстракционни методи, като водно-етанолната екстракция се счита за една от най-ефективните поради високата си способност да извлича полифенолни съединения, като ефективността и зависи от полярността на разтворителя (Alara et al., 2014). В резултат на това, растителните екстракти намират широко приложение като естествени антиоксиданти във фармацевтичната, козметичната и хранително-вкусовата промишленост. Съвременните фармакологични изследвания показват, че тези екстракти могат да бъдат използвани

като фитопрепарати с антиоксидантно действие, насочени към редуциране на оксидативния стрес и защита на клетъчните структури. От ключово значение е тяхната ниска токсичност и естествен произход, което ги прави подходящи за дългосрочна употреба за лечения с натурални съставки. В козметиката намират приложение като съставки в продукти за грижа за кожата, поради способността им да неутрализират свободните радикали и да предотвратят преждевременно стареене. В хранително-вкусовата индустрия тези екстракти могат да бъдат използвани като естествени и безопасни консерванти, които забавят липидната оксидация и удължават срока на годност.

В този контекст настоящото изследване има за цел да се получат екстракти от гроздови семки и розмарин, да се извърши сравнителен анализ на техните характеристики и да се оцени потенциалният синергизъм при тяхното комбиниране както и възможността за последващото им приложение.

Материали и методи

1. Материали

Материалите използвани в това изследване, бяха семки от червено грозде (Syrah) и листа от розмарин (*Rosmarinus officinalis*). Реактивите, използвани за експеримента, бяха етанол 99,9% v/v (Valerus, София, България), метанол, активен въглен, галова киселина, 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил, 2,2'-азино-бис(3-етилбензотиазалин-6-сулфонова киселина), 2,6 mM K₂S₂O₃, реактив на Фолин-Чокалтей, натриев карбонат, закупени от Sigma-Aldrich Co., Штайнхайм ам Албук, Германия. Деионизирана вода, пречистена чрез системите за пречистване на вода на ELGA (Lane End Business Park, HP14 3BY, Обединено кралство), беше използвана през целия експеримент.

2. Подготовка на гроздов екстракт

Семената от грозде бяха отделени от гроздето, измити с вода и изсушени при 40 °C. Сухите семки, с помощта на блендер бяха смлени до фин прах. Към 5 гр прах от гроздовите семки бяха добавени 100 мл водно-етанолен разтвор- 70 мл етанол и 30 мл вода. Получената смес беше поставена на магнитна бъркалка (MMS-3000, Восо, Хамбург, Германия) при стайна температура, за 3 часа, при постоянна скорост на разбъркване от 500 об/мин.,

След това сместа беше центрофугирана за 10 мин на 6000 rpm . отделената супернатанта беше концентрирана до 1 мл във вакуумна изпарителна система (Rotavapor R-215, Buchi, Флавил, Швейцария) при 50–60°C и вакуумно налягане от 100–175 hPa.

3. Подготовка на екстракта от розмарин

Листата от розмарин бяха отделени от стъблата, измит с вода и изсушен при стайна температура без пряка слънчева светлина в продължение на 10 дни. След това сухите листа от розмарин бяха смлени в блендер. Към 5 гр от праха от розмарин бяха добавени 100 мл водно-етанолов разтвор — 60 мл етанол и 40 мл вода. Смесеното вещество беше оставено на тъмно за 24 часа, след което беше поставено върху магнитна бъркалка (MMS-3000, Весо, Хамбург, Германия) при постоянна скорост на въркане от 500 об/мин, при стайна температура, за 3 часа. Екстрактите бяха центрофугирани за 10 минути на 6000 rpm . Супернатантата беше отделена и филтрувана през Whatman филтърна хартия номер 1. Полученият екстракт се разделя на две части, като едната част се смесва с 0,5 гр активен въглен с цел отделяне на хлорофила и отново беше филтрувана през Whatman филтърна хартия номер 1. След това екстрактите бяха концентрирани във вакуумен изпарител (Rotavapor R-215, Buchi, Flawil, Швейцария) при 50–60°C и вакуумно налягане от 100–175 hPa.

4. Определяне на цвета на екстрактите

По метода, описан от Хасан и съавтори (Hassan et al., 2015) характеристиките на цвета на различните екстракти бяха определени. За целта беше използван хромаметър CR-410 (Minolta Co, Осака, Япония). Използват се 5 мл от пробата на екстракт от гроздови семки и екстракт от розмарин. Параметрите на измерване бяха размер на порта 13 mm, осветител D65 и стандартен наблюдател на 10°. За калибриране на хромаметъра бяха използвани бели и черни стандарти на X-Rite. Резултатите за цвета бяха определени в скала CIE L* a* b*. Стойността L* представлява светлост, а стойностите a* и b* представляват червеност и жълтеникавост. Тези три параметъра (светлост (L*), червеност (a*) и жълтеникавост (b*)) бяха определени за всички получени екстракти чрез използване на три паралелни проби от всеки от тях.

5. Определяне на pH

Стойностите на pH бяха определени съгласно референтния метод (AOAC.Official Methods of Analysis, 2005). 1 мл екстракт беше смесен с 10 мл дестилирана вода. Сместа беше филтрирана през Whatman филтърна хартия номер 1 и стойността на pH беше измерена с pH метър (HAANAHI2211, Йорк, Великобритания).

6. Определяне на общото фенолно съдържание

Определянето на общото съдържание на феноли (TPC) беше извършено (Singleton et al., 1965). 50 µL от пробата бяха смесени с 50 µL 2N реагент на Фолин-Чокалтей и 300 µL 75 g/l Na₂CO₃. След това сместа беше инкубирана за 25 минути на тъмно. Пробата беше центрофугирана на 6000 оборота за 10 минути. 1 мл от разтвора беше смесен с 1 мл вода. Абсорбцията на разтвора беше измерена при 725 nm на UV-Vis спектрофотометър JENWAY 6900 (Colmworth, UK). Всички проби бяха тествани тройно. Калибрационната крива (50–450 µg/mL, с уравнението на правата „Y= 0.0015x + 0.2041“ и R² = 0.9947) беше изчислена с използване на галова киселина като стандарт. Формулата, използвана за изчислението, е (1):

$$TPC = \frac{CGA \cdot V \cdot DF}{m} \cdot 1000 \left(\frac{mgGAE}{100g} \right) \quad (1)$$

PC – общо фенолно съдържание (mg GAE/100 g)

CGA – концентрация на галова киселина от калибрационната крива (mg/mL)

V – обем на екстракта (mL)

DF – фактор на разреждане

m – маса на пробата (g)

7. Определяне и сравняване на антиоксидантния капацитет чрез метода ABTS

Определянето на активността за улавяне на ABTS радикали беше извършено (Sofı et al., 2016). 100 µL от пробата бяха смесени с равни моларни количества 2,6 mM калиев персулфат и 7,4 mM 2,2'-азино-бис(3-етилбензотиазол-6-сулфонова киселина). След това сместа беше инкубирана за 5 минути на тъмно. Абсорбцията беше измерено при 734 nm с UV-Vis спектрофотометър JENWAY 6900 (Colmworth,

UK). Всички проби бяха тествани в тройно повторение. Формулата, използвана за изчислението, е (2):

$$\% \text{ Инхибиране на } ABTS * \text{ активността} = \frac{A-B}{A} \cdot 100 \quad (2)$$

A– абсорбция на контрола ; B– абсорбция на пробата

8. Определяне и сравняване на антиоксидантния капацитет чрез метода DPPH

Определянето на антиоксидантната активност чрез улавяне на радикалите DPPH беше извършено (Sofi et al., 2016). 100 µL от пробата бяха смесени с 2 мл 0,1 М DPPH разтвор, приготвен ежедневно с 2,2-дифенил-1-пикрилхидразил в метанол. След това сместа беше инкубирана за 5 минути на тъмно. Абсорбцията на разтвора беше измерена при 517 nm на UV-Vis спектрофотометър JENWAY 6900 (Colmworth, UK). Всички проби бяха тествани в тройно повторение. Формулата, използвана за изчислението, е (3):

$$\% \text{ Инхибиране на } DPPH * \text{ активността} = \frac{A-B}{A} \cdot 100 \quad (3)$$

A– абсорбция на контрола; B – абсорбция на пробата

Резултати и дискусия

1. Определяне на общото фенолно съдържание

Отделените семки от грозде се измиват и почистват от люспите и дръжките, тъй като те са с по-ниско полифенолно съдържание. Процесът на сушене е ключов и има за цел да намали влагата в семената, което е от съществено значение както за тяхното съхранение, така и за ефективността на екстракцията. Подходящото изсушаване предотвратява развитието на микроорганизми и запазва качеството на екстракта по време на съхранение (Bucic'-Kojic et al., 2009). Състоянието на фенолните съединения по време на сушене на гроздови семки е от съществено значение, тъй като термичната обработка може да доведе до значителни загуби на биологично активни компоненти (Khanal et al., 2010). Промените, които настъпват и влияят върху антиоксидантната

активност са зависими от степента на нагряване, следователно температурата е ключов фактор, който води до ускоряване на разграждането на компонентите в матрицата (Serea et al., 2022). При температура на сушене 100 и 140°C се наблюдава значително намаление както на общите извличими полифеноли, така и на кондензираните танини, както и намаление на антиоксидантната активност (Larrauri et al., 1997). В настоящото изследване, гроздовите семки са сушени при 40 °C за 24 часа. Известни са различни методи на екстракция на биоактивните съединения от гроздови семки. Съвременните изследвания се насочват към разработване на иновативни и екологично чисти технологии за екстракция, с цел оптимизиране на възстановяването на биоактивни съединения и постигане на по-висока ефективност на процеса, като се намалява използването на вредни разтворители и енергийни ресурси (Cisneros et al., 2024). Изборът на подходящ метод за екстракция зависи от редица фактори, включително качествения и количествения състав на екстракта, характеристиките на растителната матрица, както и физикохимичните свойства на целевите фенолни съединения, като разтворимост, полярност, хидрофобност и термична стабилност (Rodrigues Machado et al., 2023). До момента не съществува универсален стандартизиран метод, като най-широко приложение намира твърдо-течната екстракция, често комбинирана с механично разбъркване или ултразвукова обработка (Alara et al., 2005). Най-често използваните разтворители за извличане на фенолни съединения от гроздови семки са метанол, етанол, ацетон и вода (Spigno et al., 2007). Установено е, че полярните водно-алкохолни смеси (метанол/вода или етанол/вода), както и водни разтвори на ацетон, осигуряват по-висока ефективност на извличане поради полярния характер на фенолните молекули (Yilmaz et al., 2006). Етанолът е широко предпочитан поради своята достъпност, ниска токсичност и статут на безопасен разтворител, което го прави подходящ за приложения в хранително-вкусовата индустрия (Fontana et al., 2013).

По аналогичен начин, листата от розмарин се почистват от примеси, като последващ етап е сушенето с цел намаляване на влагата. Процесът на сушене е от съществено значение, тъй като влияе върху запазването на биоактивните съединения и предотвратява развитието на микроорганизми по време на съхранение (Sandhya et al., 2021). Фитохимичният състав

на розмарина е чувствителен към термична обработка, като високите температури могат да доведат до деградация на основните антиоксидантни компоненти, включително карнозна киселина и карнозол (Mulinacci et al., 2011). В настоящото изследване листата от розмарин бяха изсушени при стайна температура в добре проветрено помещение, в продължение на 10 дни с цел минимизиране на термичните загуби на биоактивни съединения. Изборът на метод за екстракция зависи от редица фактори, включително химичния състав на растителния материал, както и физикохимичните свойства на съединенията. Най-често използваните разтворители за извличане на фенолни съединения от розмарин са етанол, метанол и техни водни смеси, като водно-етанолните разтвори се предпочитат поради своята ефективност и безопасност (Irakli et al., 2023).

На получените екстракти беше определен добива, цвета и рН (Таблица 1). От проведените анализ, добивът на екстрактите е показателен за ефективността на екстракцията. Наблюдават се различия в добива на двата екстракта, но това се дължи на съдържанието на биоактивните вещества (Luis Almela et al., 2010). Гроздовите семки са богати на кондензирани танини и процианидини, които са добре разтворими в полярни разтворители, докато при розмарина добивът зависи от съдържанието на фенолни дитерпени и летливи компоненти (Tarek et al., 2025).

Таблица 1. Добив, цвят, рН на екстракт от гроздови семки и екстракт от розмарин

Вид екстракт	Добив (%)	Цвят			pH
		L*	a*	b*	
GSE	10,80	46.35	3.86	9.36	4
RE	18.50	34.25	1.05	18.32	7

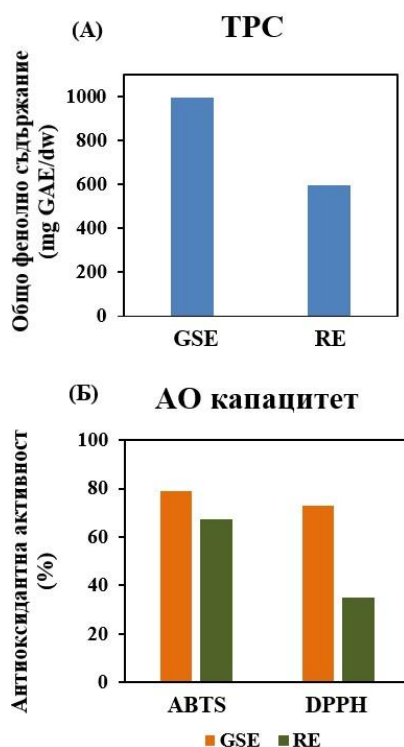
GSE- екстракт от гроздови семки, RE- екстракт от розмарин

От Таблица 1 се вижда, че добивът на екстракта от розмарин е по- висок от този на екстракта от гроздови семки. Това може да се обясни с различията в химичния състав и структурата на растителните суровини. Листата от розмарин съдържат голямо разнообразие от фенолни съединения, етерични масла, восъци и други липофилни компоненти, които ефективно се извличат с водно-етанолен разтвор (Mena et al., 2016). Въпреки високото съдържание на полифеноли в гроздовите семки,

частичното свързване в сложни структури както са процианидините, допълнително намалява ефективността на екстракцията. Следователно, по-високият добив на екстракта от розмарина се дължи на по-лесната екстракция на съединенията. Цветните характеристики на двата екстракта бяха определени чрез параметрите L*, a* и b*, като се забелязват съществени различия. Екстрактите от гроздови семки се характеризират с по-тъмен цвят и по-високи стойности на червената компонента (a*). От друга страна, екстрактите от розмарин показват по-високи стойности на жълтия компонент (b*). Разликите в цветовите характеристики могат да бъдат използвани като индикатор за състава на биоактивните вещества. От направения анализ на рН става ясно, че двата екстракта се различават и по киселинния състав. Характерно за екстракта от гроздови семки е ниското рН, което се дължи на наличието на органични киселини и фенолни съединения. Екстрактите от розмарин, от своя страна, показват по-слабо кисел близък до неутрален характер.

2. Сравнение на полифенолното съдържание и антиоксидантната активност на екстракти от гроздови семки и розмарин.

Получените екстракти от гроздови семки и розмарин с хлорофил бяха анализирани с цел определяне на общото фенолно съдържание (TPC) и антиоксидантната им активност чрез методите ABTS и DPPH. Резултатите показват различия между двата растителни екстракта, както по отношение на количеството фенолни съединения, така и по отношение на способността им да неутрализират свободни радикали. Забележително е, че стойностите на общото фенолно съдържание на екстракта от гроздови семки е по- висок (994,73 mg GAE/100 g) в сравнение с екстракта от розмарин (597,26 mg GAE/100 g). В съответствие с тези резултати, екстрактът от гроздови семки проявява и по-висока антиоксидантна активност, спрямо екстракта от розмарин. Антиоксидантен капацитет по метода ABTS на екстракта от гроздови семки е 78,97%, а на екстракта от розмарин е 67,5%. Аналогични резултати се получават и при метода DPPH, където антиоксидантната активност на екстракта от гроздови семки е 72,99%, а тази на екстракта от розмарин е 34,92%. Резултатите са илюстрирани в Графика 1.



Графика

1. Полифенолно съдържание (A) и антиоксидантна активност (B) на екстракти от гроздови семки и розмарин.

От проведените анализи може да се обобщи че, екстрактът от гроздови семки демонстрира по-високо общо фенолно съдържание в сравнение с екстракта от розмарин. Това се дължи на богатото съдържание на полифеноли в гроздовите семки, а именно флаваноиди, кондензирани танини и процианидини, които значително допринасят за високите стойности на TPC. Подобни резултати са докладвани и в литературата, където гроздовите семки се определят като един от най-богатите природни източници на полифенолни съединения (Yilmaz et al., 2014). Екстрактът от розмарин показва по-ниско общо фенолно съдържание, но въпреки това проявява значително добра антиоксидантна активност, особено по метода ABTS. Това може да се обясни с наличието на специфични фенолни дитерпени, като карнозна киселина и карнозол, които ефективно неутрализират реактивни кислородни видове (Nabtemariam, 2023). При анализа на антиоксидантната активност чрез DPPH и ABTS методите се наблюдава сходна тенденция. Съществуват редица механизми на инхибиране на свободни радикали, което подчертава, че не само количеството на полифенолния състав е значимо, а и това на дитерпените. Въпреки това, екстрактът от гроздови семки показва по-

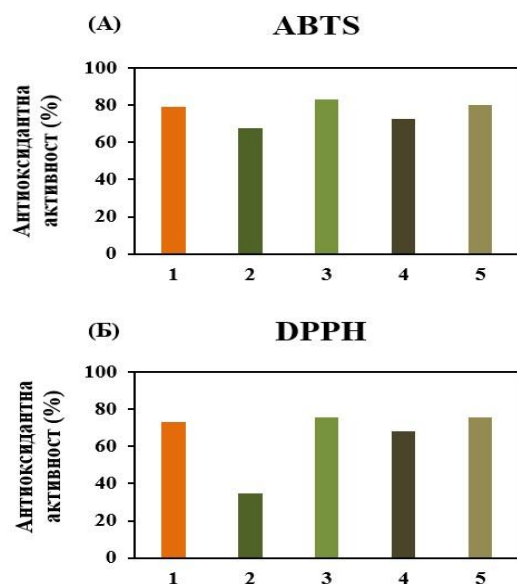
висок процент на инхибиране на свободните радикали, което се дължи на високото му фенолно съдържание. Има множество проведени научни изследвания които подкрепят подобни твърдения (Nieto et al., 2018). Наблюдаваните разлики между двата екстракта показват, че антиоксидантният капацитет не зависи единствено от общото фенолно съдържание, а е резултат от комплексно взаимодействие между различни групи биоактивни съединения. От получените резултати може да се заключи, че и двата екстракта притежават висок антиоксидантен потенциал, което подчертава значимостта им като ценен природен източник. Това ги прави подходящи за приложение както по отделно, така и в комбинация в различни сфери на индустрията.

3. Изследване на синергизъм между двата екстракта

Редица научни изследвания, се фокусират не само върху характеристиките на отделни екстракти, но и върху взаимодействието между тях. Особено внимание се отделя на възможния синергичен ефект при комбиниране на екстракти от различни растителни източници. В настоящото изследване се отделя особено значение на възможния синергичен ефект при комбиниране на растителни екстракти от гроздови семки и розмарин. Установено е, че антиоксидантната активност на екстрактите от розмарин се усилва в резултат на синергично взаимодействие между основните им компоненти – карнозна киселина и карнозол. Подобни растителни екстракти, като гроздовите семки се разглеждат като подходящи за комбинирано приложение (Mira-Sánchez et al., 2020). Синергизмът се дефинира като комбинираното действие на две или повече съединения, което води до ефект, по-висок от сумата на индивидуалните им ефекти (Zhou et al., 2016). При растителните екстракти това явление се обяснява с наличието на различни механизми на действие – директно неутрализиране на свободни радикали, хелатиране на метални йони и инхибиране на липидната пероксидация (İlhami Gulcin et al., 2025). Екстрактът от гроздови семки се характеризира с високо съдържание на полифенолни съединения. Тези съединения стабилизират свободните радикали като даряват водородни атоми и електрони. Това се дължи на факта, че притежават множество хидроксилни групи, което допринася за високата им реактивоспособност (Jain

et al., 2025). Екстрактът от розмарин съдържа карнозна киселина и карнозол, които проявяват антиоксидантно си действие, като предпазват липидите от окисление и блокират липидната пероксидация (Loussouarn et al., 2017). При комбинирането на двата екстракта се предполага постигане на ефективен синергизъм. Научни анализи сочат, че когато полярни антиоксиданти, като полифенолите от гроздови семки, се комбинират с по-липофилни антиоксиданти каквато е карнозната киселина, се наблюдава разширяване на спектъра на действие както във водна, така и в липидна среда (Frankel et al., 1994). Комбинацията между екстракти от гроздови семки и розмарин може да осигури биоактивни съединения с различна полярност и механизъм на действие, които да предотвратяват по-нататъшни окислителни реакции. Данните показват, че комбинирането на екстракти от гроздови семки и розмарин осигурява висока антиоксидантна активност. Това усилва потенциалната възможност за синергизъм между двата екстракта.

Настоящия анализ има за цел да определи наличието на синергичен ефект между екстрактите от гроздови семки и розмарин чрез сравнение между антиоксидантната активност по двата метода- ABTS и DPPH. За целта е извършен анализ на отделните и комбинираните екстракти (Графика 2).



Графика 2. Синергизъм между GSE и RE. (А) ABTS АО капацитет и (Б) DPPH АО капацитет на следните проби: 1. GSE, 2. RE с хлорофил, 3. RE без хлорофил, 4. Смес 1:1 = GSE: RE с хлорофил, 5. Смес 1:1 = GSE: RE без хлорофил

Извършен е сравнителен анализ между екстракт от гроздови семки (GSE), екстракт от розмарин с и без хлорофил, както и смес в съотношение 1:1 (GSE:RE), също с и без хлорофил. Получените резултати показват, че комбинираните екстракти проявяват по-висока антиоксидантна активност в сравнение с индивидуалните. Това потвърждава наличие на синергично взаимодействие между биоактивните компоненти на двата екстракта. Наблюдаваният синергичен ефект може да се обясни с комбинираното действие на полифенолите от гроздови семки и дитерпените от розмарин. Въпреки различните си механизми на действие, те взаимно се допълват, в резултат на което комбинираните екстракти показват покачване на антиоксидантния капацитет с 4%. Важно е да се отчете, че степента на синергизъм може да варира според използвания метод. От направеното изследване е установено, че между ABTS и DPPH, комбинираните екстракти следват сходна тенденция, но с различна интензивност. Проведения анализ за определяне на антиоксидантната активност по метода на ABTS показва малко по-високи резултати спрямо метода DPPH с около 5%. Това може да се обясни с различната чувствителност на двата метода към съединения с различна полярност (Platzer et al., 2022). Методът ABTS позволява оценка както на хидрофилни, така и на липофилни антиоксиданти, докато DPPH е по-чувствителен към липофилни съединения (Prior et al., 2005). Следователно, взаимодействието между полярните полифеноли на екстракта от гроздовите семки и по-слабо полярните дитерпени на екстракта от розмарин води до повишаване на антиоксидантния капацитет. Интерес представлява и влиянието на хлорофила върху наблюдавания ефект. Установено е, че комбинирания екстракт без хлорофил демонстрира малко по-висок резултат в сравнение с този с хлорофил, което предполага, че наличието на хлорофил може да окаже известно потискащо влияние върху общия антиоксидантен капацитет. От направения анализ по метода на ABTS става ясно, че антиоксидантната активност на екстракта с хлорофил е 67,5%, докато на този без хлорофил е 83,35%. Със сходна тенденция са резултатите и по метода DPPH, където антиоксидантния капацитет на екстракта с хлорофил е 34,92%, а на този без хлорофил е 75,45%. Следователно, в екстракти съдържащи хлорофил, е възможно частично участие в прооксидантни процеси, което

може да повлияе върху общия антиоксидантен капацитет. Хлорофилът е фоточувствителен пигмент, който участва в редокс процеси и при определени условия може да допринесе за образуването на реактивни кислородни видове (Nikolić et al., 2025). Възможното участие на хлорофила в подобни процеси, както и възможното му взаимодействие с фенолни съединения води до намаляване на антиоксидантната активност на екстракта. След отстраняването му с активен въглен, се получава пречистен екстракт, който допринася за повишения антиоксидантен капацитет. Направените сравнения между синергизма на екстрактите от гроздови семки с екстракт от розмарин с и без хлорофил ясно показват разлики между двата вида екстракти. Смесения екстракт без хлорофил показва по-висока инхибираща активност спрямо свободни радикали. Антиоксидантната активност на екстракта без хлорофил е с около 8 % по-висока от тази на екстракта с хлорофил. Получените резултати показват, че чрез синергични взаимодействия антиоксидантният капацитет се повишава значително, което има потенциал за приложение във фармацевтичната, козметичната и хранително-вкусовата индустрия.

Заклучение

В настоящото изследване бяха получени и анализирани екстракти от гроздови семки и розмарин с цел оценка и сравнение на общото фенолно съдържание и антиоксидантна активност. Установено беше, че екстрактът от гроздови семки се характеризира с по-високо съдържание на полифеноли, докато екстрактът от розмарин проявява също значителна антиоксидантна активност, въпреки по-ниските стойности на общото фенолно съдържание. Това потвърждава, че антиоксидантният капацитет зависи не само от количеството, но и от вида на биоактивните съединения. Съществен резултат от проведеното изследване е установеният синергичен ефект при комбинирането на двата екстракта. Смесите в съотношение 1:1 показват по-висока антиоксидантна активност в сравнение с отделните екстракти, което се дължи на взаимодопълващото действие на полифенолите от гроздовите семки и фенолните дитерпени на розмарина. Наблюдаваните резултати чрез методите ABTS и DPPH потвърждават тази тенденция. Допълнително беше установено, че отстраняването на хлорофила

от екстракта от розмарин води до леко повишаване на антиоксидантната активност, което предполага възможното му влияние върху ефективността на антиоксидантните съединения. В обобщение, получените резултати показват, че екстрактите от гроздови семки и розмарин представляват потенциален източник на природни антиоксиданти, а тяхното комбиниране води до засилен ефект, което открива възможности за приложение във фармацевтичната, козметичната и хранително-вкусовата индустрия.

Литература

- Alara, O., Abdurahman, N., Ukaegbu, C. 2021. A review: Extraction of phenolic compounds. A review: Food Science, 4, 200-214.
- AOAC. Official Methods of Analysis, 18th ed.; Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, USA, 2005.
- Boeing, J., Barizão, E., Costa e Silva, B., Montanher, P., Cinque Almeida, V., Visentainer, J. 2014. Evaluation of solvent effect on the extraction of phenolic compounds and antioxidant capacities from the berries: application of principal component analysis. Chemistry Central Journal Article, 8, 48.
- Bucic'-Kojic, A., Planinic, M., Tomas, S., Jakobek, L., Seruga, M. 2009. Influence of solvent and temperature on extraction of phenolic compounds from grape seed, antioxidant activity and colour of extract. IJFST, 44, 2394-2401.
- Chibuye, B., Singh, I., Ramasamy, S., Maseka, K. 2014 "Natural antioxidants: A comprehensive elucidation of their sources, mechanisms, and applications in health. Next Research, 1(2), 100086.
- Cisneros, M., Canazza, E., Mihaylova, D., Lante, A. 2024. The Effectiveness of Extracts of Spent Grape Pomaces in Improving the Oxidative Stability of Grapeseed Oil. Appl. Sci., 14, 10184.
- Cuvelier, M.E., Richard, H., Berset, C. 1996. Antioxidative activity and phenolic composition of pilot-plant and commercial extracts of sage and rosemary. J. Am. Oil Chem. Soc., 73, 645-652.
- Fontana, A.R., Antonioli, A., Bottini, R. 2013. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: Extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. J. Agric. Food Chem., 61, 8987-9003.
- Forman, H., Zhang, H. 2021. Targeting oxidative stress in disease: promise and limitations of antioxidant therapy. Drug Discoveries & Therapeutics, 20, 689-709.

- Frankel, E.N., Huang, S.W., Kanner, J. and German J.B. 1994. Interfacial Phenomena in the Evaluation of Antioxidants—Bulk Oils vs Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 1054-1059.
- Gođevac, D., Tešević, V., Velickovic, M., Vujisica, L., Vajs, V., Milosavljevic, S. 2010. Polyphenolic compounds in seeds from some grape cultivars grown in Serbia. *J. Serbian Chem. Soc.*, 75, 1641–1652.
- Habtemariam, S. 2023. Anti-Inflammatory Therapeutic Mechanisms of Natural Products: Insight from Rosemary Diterpenes, Carnosic Acid and Carnosol. *Review Biomedicines*, 11(2), and 545.
- Hassan, H.E., Rahman Abdel, A.A., El-DinDiaa, M., El-SalamAbd, Z.A., Shehata, F.M. 2015. Impact of ultraviolet irradiation processing on quality of fresh beef meat during cold storage. *CIGR J*, 17, 3, 130–139.
- Hussain, S.Z., Naseer, B., Qadri, T., Fatima, T., Bhat, T.A. 2021. *Fruits Grown in Highland Regions of the Himalayas Nutritional and Health Benefits*. ISBN 978-3-030-75501-0.
- İlhami Gulcin, I. 2025. *Archives of Toxicology*. Antioxidants, 99, 1893-1997.
- Irakli, M., Skendi, A., Bouloumpasi, E., Stamatiia Christaki, S., Biliaderis, C., Chatzopoulou, P. 2023. Sustainable Recovery of Phenolic Compounds from Distilled Rosemary By-Product Using Green Extraction Methods: Optimization, Comparison, and Antioxidant Activity. *Molecules*, 28(18), 6669.
- Jain, P.K., Parashar, A.K., Shrivastava, V. 2025. A review on exploring the health benefits and antioxidant properties of bioactive polyphenols. *Discover Food*, 5, 367.
- Kanagarla, N. A. V., Kuppast, I. J., Veerashekar, T., Reddy, C. L. 2013. A review on benefits
- Khanal, R.C., Howard, L.R., Prior, R.L. 2010. Effect of heating on the stability of grape and blueberry pomace procyanidins and total anthocyanins. *Food Res. Int.*, 43, 5, 1464–1469.
- Larrauri, J.A., Rupérez, P., Saura-Calixto, F. 1997. Effect of drying temperature on the stability of polyphenols and antioxidant activity of red grape pomace peel. *J. Agric. Food Chem.*, 45, 4, 1390–1393.
- Loussouarn, M., Krieger-Liszkay, A., Svilar, L., Bily, A., Birtić, S., Havaux, M. 2017. Carnosic Acid and Carnosol, Two Major Antioxidants of Rosemary, Act through Different Mechanisms. *Plant Physiology*, 175(3), 1381-1394.
- Luis Almela, L., Sánchez-Muñoz, B., Fernández-López, J., Roca, M., Rabe, V. 2006. Liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of phenolics and free radical scavenging activity of rosemary extract from different raw material. *J Chromatogr A*, 1120(1-2), 221-9.
- Mena, P., Cirlini, M., Tassotti, M., Herrlinger, K., Dall'Asta, C., Del Rio, D. 2016. Phytochemical Profiling of Flavonoids, Phenolic Acids, Terpenoids, and Volatile Fraction of a Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L.) Extract. *Molecules*, 21(11), 1576.
- Mira-Sánchez, M., Castillo-Sánchez, J., Morillas-Ruiz, J.M. 2020. Comparative study of rosemary extracts and several synthetic and natural food antioxidants. Relevance of carnosic acid/carnosol ratio. *Food Chem.*, 309, 125688.
- Mulinacci, N., Innocenti, M., Bellumori, M., Giaccherini, C., Martini, V., Michelozzi, M. 2011. Storage method, drying processes and extraction procedures strongly affect the phenolic fraction of rosemary leaves: An HPLC/DAD/MS study. *Talanta*, 85(1), 167-176.
- Nieto, G., Ros, G., Castillo, J. 2018. Antioxidant and Antimicrobial Properties of Rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): A Review *Medicines (Basel)*, 5(3), 98.
- Nikolić, B.R., Đurović, S., Pisinov, B., Jovanović, V., Šikuljak, D. 2025. Chlorophylls and Polyphenols: Non-Enzymatic Regulation of the Production and Removal of Reactive Oxygen Species, as a Way of Regulating Abiotic Stress in Plants. *Int. J. Mol. Sci.*, 26(18), 9039.
- Pinelo, M., Rubilar, M., Jerez, M., Sineiro, J., Núñez, M.J. 2005. Effect of Solvent, Temperature, and Solvent-to-Solid Ratio on the Total Phenolic Content and Antiradical Activity of Extracts from Different Components of Grape Pomace. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 2111–2117.
- Platzer, M., Kiese, S., Tybussek, T., Herfellner, T., Schneider, F., Schweiggert-Weisz, U., Eisner, P. 2022. Radical Scavenging Mechanisms of Phenolic Compounds: A Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR) Study. *Front Nutr.*, 9, 882458.
- Poljsak, B., Šuput, D., Milisav, I. 2013. Achieving the balance between ROS and antioxidants: when to use the synthetic antioxidants. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 956792.
- Prior, R.L., Wu, X., Schaich, K. 2005. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 10.

- Rahman, K. 2007. Studies on free radicals, antioxidants, and cofactors. *Clinical Interventions in Aging*, 2(2), 219-36.
- Rodrigues Machado, A., Atatoprak, T., Santos, J., Alexandre, E.M.C., Pintado, M.E., Paiva, J.A.P., Nunes, J. 2023. Potentialities of the Extraction Technologies and Use of Bioactive Compounds from Winery By-Products: A Review from a Circular Bioeconomy Perspective. *Appl. Sci.*, 13, 7754.
- Sandhya, R., Shewale, H., Hebbar, U. 2021. Low humidity air and radiofrequency wave based sequential drying of *Rosmarinus officinalis* for improvement of quality. *Industrial Crops and Products*, 162, 113303.
- Serea, D., Condurache, N.N., Bahrim, I.A.G., Constantin, O.E., Stănciuc, N., Stanciu, S., Rapeanu, G. 2022. Thermal Stability and Inhibitory Action of Red Grape Skin Phytochemicals against Enzymes Associated with Metabolic Syndrome. *Antioxidants*, 11, 118.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Vitic.*, 16, 144–158.
- Sofi, F.R., Raju, S.V., Lakshmisha, L.P., Ratankumar, S.R. 2016. Antioxidant and antimicrobial properties of grape and papaya seed extracts and their application on the preservation of Indian mackerel (*Rastrelliger kanagurta*) during ice storage. *J. Food Sci. Technol.*, 53, 104–117.
- Spigno, G., Tramelli, L., De Faveri, D.M. 2007. Effects of extraction time, temperature and solvent on concentration and antioxidant activity of grape marc phenolics. *J. Food Eng.*, 81, 200–208.
- Tarek, K., Alyaa Farid, A., Safwat, G. 2025. Extraction of grape seeds by different solvents affects the activities of the resultant extract. *AMB Express*, 15, 51.
- Villanueva-Bermejo, D., Siles-Sánchez, M., Hernández, D., García-Risco, M., Jaime, L., Santoyo, S., Fornari, T. 2024. Theoretical framework to evaluate antioxidant synergistic effects from the coextraction of marjoram, rosemary and parsley. *Food Chemistry*, 437, 137919.
- Yilmaz, Y., Göksel, Z., Erdogan, S., Öztürk, A., Atak, A., Özer, C. 2014. Antioxidant activity and phenolic content of seed, skin and pulp parts of 22 grape (*Vitis vinifera* L.) cultivars (4 common and 18 registered or candidate for registration). *J. Food Process. Preserv.*, 39, 1682–1691.
- Yilmaz, Y., Toledo, R.T. 2006. Oxygen radical absorbance capacities of grape/wine industry byproducts and effect of solvent type on extraction of grape seed polyphenols. *J. Food Compos. Anal.*, 19, 41–48.
- Zhou, X., Seto, S.W., Chang, D., Kiat, H., Razmovski-Naumovski, V., Chan, K., Bensoussan, A. 2016. Synergistic Effects of Chinese Herbal Medicine: A Comprehensive Review of Methodology and Current Research. *Front. Pharmacol.*, 7.

Памела Георгиева

pamela.georgirva97@abv.bg

Доц. Д-р Явор Иванов

qvor_burgas@abv.bg

Бургаски държавен университет „проф. д-р Асен Златаров“, катедра „Биотехнология“



ИЗСЛЕДВАНИЯ НА АЛТЕРНАТИВНА ДОБАВКА ЗА МАСЛА

Красимира Маринова, Йордан Денев, Йорданка Ташева

RESEARCHES OF ALTERNATIVE ADDITIVE OF OILS

Krasimira Marinova, Yordan Denev, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: Solid waste spent coffee grounds are generated in the process of producing coffee products. Coffee grounds currently exist in the main treatment methods of incineration and sanitary landfill, causing the waste of resources and environmental pollution. It is urgent to establish and improve the large-scale biological joint transformation process system for comprehensive utilization of wastes from coffee grounds. The waste of coffee grounds has many applications in bio economic, agriculture, pharmacy and industrial technologies.

Key words: транспорт, екологична ефективност, алтернативни технологии

Въведение

Независимо дали става дума за селскостопанска техника, трактори и колесни товарачи, промишлени приложения, като преси или машини за леене под налягане, а също така и тежкотоварни камиони или общински превозни средства, както и в хибридни автомобили в пътния трафик, ние срещаме хидравлични системи навсякъде в ежедневието си живот.

Известно е, че основната задача на хибридният автомобил е да намали разхода на гориво, както и да намали вредните емисии в атмосферата. 78% от емисиите на въглероден диоксид през пълния жизнен цикъл на един типичен автомобил идват от неговата работа и само 22% от всичко останало. Следователно 4% „добавка“ за производството и обработването на батерията, електрическият мотор и генератора на хибрида е повече от компенсирана от 30% намаление на емисиите по време на шофиране. Напоследък, поради високите цени на петрола и постоянното повишаване на екологичните изисквания, пазарното търсене на такива автомобили се е увеличило многократно. В същото време подобряването на технологиите и данъчните стимули за производителите на хибриди намаляват разходите за тяхното производство, което в наше време е сравнимо с разходите за производство на конвенционален автомобил. Собствениците на такива превозни средства в много страни имат предимства при плащане на пътни такси от няколко години и

са освободени от плащане на общински паркинги.

Известно е, че основна задача на съвременната нефтопреработвателна промишленост е да произвежда гориво-смазочни материали с повишени експлоатационни показатели. Решението ѝ се постига в условията на изградените вече инсталации, внедрени съвременни технологии, необходимост от максимални икономии и рационално използване на суровините и енергийните ресурси. Нефтепродуктите се произвеждат и консумират в милиони тонове годишно. Проблемът за тяхното качество и ресурси става все по-актуален. С утежняване на фракционния им състав се увеличават и количествата на съединенията, които съдържат в молекулите си серни, кислородни и азотни атоми. Прецизното отстраняване на тези компоненти от гориво-смазочните материали се налага от екологични и експлоатационни съображения, което дава отражение и в международните стандарти. Редица нормативни документи по отношение на нормите за опазване на околната среда са въведени в РБългария.

Повишаването качеството на смазочните материали позволява да се подобри ефективната и безаварийна експлоатация на използващата ги техника и да се реализират икономии от горива. Високо качество на моторните масла в съвременното нефтопреработване се постига чрез използване на високо индексни базови масла, в които се внасят съответни компоненти от добавки. Така се получават стокоски масла с необходимите експлоатационни

свойства. Очевидно е, че производството на високоефективни добавки се оказва основна предпоставка за получаването на висококачествени смазочни масла. Този проблем е особено важен за нашата нефтопреработваща промишленост. У нас при производството на различни видове масла се използват добавки, които се доставят главно от чужбина. В България не е развито промишленото получаване на добавки. В много случаи отсъствието на такива производство влияе отрицателно върху редица експлоатационни показатели на смазочните масла.

От друга страна електрическите и хибридните превозни средства привличат все по-голямо внимание през последните години. Отличителната разлика между електрическите/хибридните превозни средства от конвенционалните е периодичното включване и изключване на двигателя с вътрешно горене, докато електрическите превозни средства работят с електрически двигатели. Тази разлика създава нови изисквания към смазочните материали с работни характеристики, които иначе са некритични: електрически свойства (като електрическа проводимост и пробивно напрежение) и термични свойства (топлопроводимост, специфична топлина), в допълнение към флуидните характеристики, за които са изследвани досега.

Посочените съображения и насоки определиха целта на настоящата работа, а именно да се направят научни изследвания по отношения на свойствата на алтернативна добавка за масла, използвана в хибридни автомобили.

В изпълнение на целта на настоящата работа беше използван маслен базов компонент, производство на фирма „Ин Газ“ ЕООД – гр. Търговище, чийто характеристики са представени в Таблица 2.

Трябва да се отбележи, че всички анализи са извършени по стандартни методики.

С цел сравнение и оценка на използваната от нас алтернативна добавка беше изследвано също така стандартно стоково масло на фирма Castrol, чийто характеристики са представени в таблица 3.

Въз основа на литературни данни и на база предходни изследвания, като алтернативна добавка за избраните от нас масла ние използвахме масло, получено по валидирана методика от утайка от кафе „ЛАВАЦА“. Както е известно, утайката от кафе е отпадък от ресторантите и представлява проблем в световен мащаб от една страна, а от друга във връзка

спазване на Директивата на ЕС за кръгова икономика, както и целесъобразното оползотворяване на полезните вещества в последната, ние решихме да добавим полученото масло в количество до 5 % към изследваните от нас масла. По утвърдена и валидирана методика беше получено масло от утайката от кафе, описана в [5]. Трябва да се отбележи, че технологията на получаване се осъществява при нормално налягане и не високи температури. Недостатък е минималното количество, което е в пряка пропорционална зависимост от състава на утайката и вида на кафето. В таблица 1 е представен изследваният елементен състав на изследваната от нас утайка от кафе.

На фигура 1 е показана снимка на обработената утайка от кафе.



Фиг. 1. Обработена утайка от кафе

Таблица 1. Елементен състав на изследваната от нас утайка от кафе

Елемент	Съдържание, %
C, %	69,36
H, %	6,1
N, %	2,5
S, %	0,01
O, %	22,03

Както показват резултатите от таблицата, полученото масло има сходни експлоатационни характеристика, както със стоковото масло Castrol, така и с базовата основа. Трябва да се отбележи, че при смесване не се наблюдаване допълнително пенообразуване, разслояване или получаване на утайка.

С цел изследване експлоатационните свойства на направените от нас смеси (съответно по стандартна методика), сравнение между изследваните масла и на последно

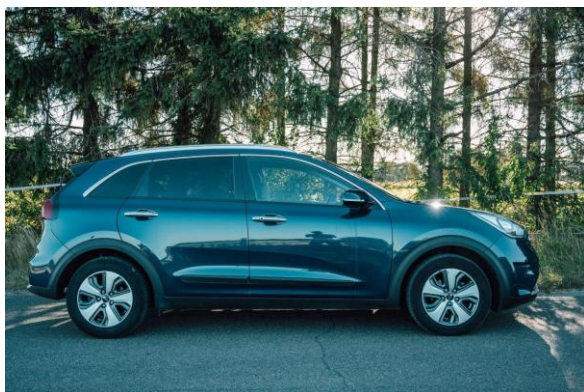
място влиянието на маслото, получено от изследваната от нас утайка от кафе върху базово масло и моторно масло в реални условия, ние избрахме следния хибриден автомобил. На фиг. 2 е показана снимка на използваният образец, а характеристиките на автомобила са представени в Таблица 4.

Таблица 2. Характеристика на базово масло на фирма „Ин Газ“ ЕООД-гр. Търговище

Показател	Стойност
Кинематичен вискозитет при 40 °C, mm ² /s	33
Температура на течливост, °C	-40
Пламна температура в затворен тигел, °C	212
Плътност при 15 °C	0.848
Вискозитет при 100 °C	7.1
Вискозитетен индекс	169
Сулфатна пепел, %	0.068

Таблица 3. Характеристика на моторно масло на фирма „Castrol“

Показател	Стойност
Кинематичен вискозитет при 40 °C, mm ² /s	38
Температура на течливост, °C	-45
Пламна температура в затворен тигел, °C	202
Плътност при 15 °C	0.844
Вискозитет при 100 °C	7.3
Вискозитетен индекс	159
Сулфатна пепел, %	0.075



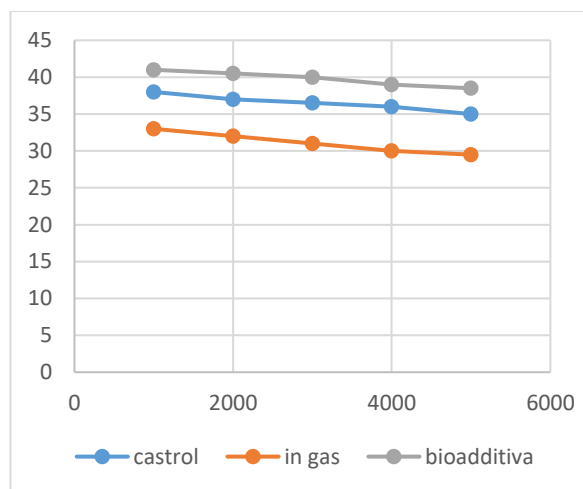
Фиг. 2. Тойота корола хечбек – 1,8 Хибрид

Характеристиките на хибрида са представени в следващата таблица.

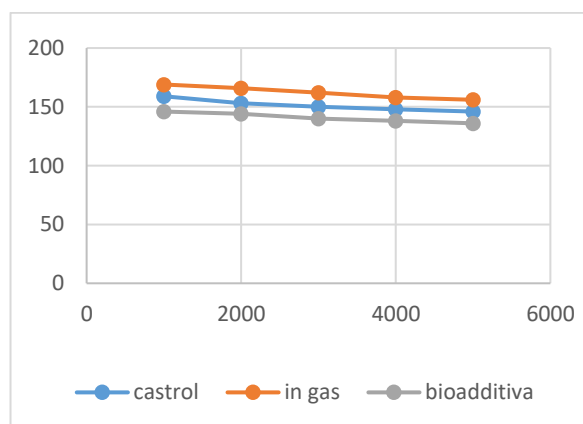
Таблица 4. Характеристика на Хибрид Тойота Корола Хечбек

Показатели	Тойота Корола Хечбек
Максимална скорост, km/h	180
Ускорение от 0 до 100 km/s	9,1
Тип на трансмисия	CVT
Максимална мощност	140
Евроклас	EURO6 EA
Drive	FWD

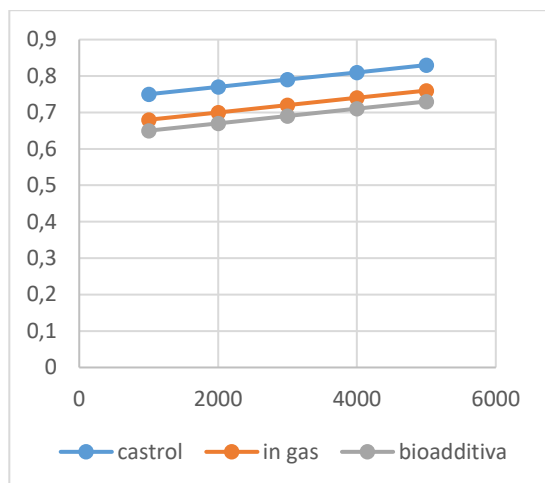
На следващите фигури са представени изследваните зависимости.



Фиг. 3. Зависимост на кинематичния вискозитет при 40 °C в зависимост от пробег на хибрида в км



Фиг. 4. Зависимост на вискозитетния индекс на изследваните масла от пробег на хибрида в км



Фиг. 5. Зависимост на сулфатната пепел от пробега на хибрида в километри

Заклучение

В заключение трябва да се отбележи, че лабораторно са окачествени и анализирани основни експлоатационни характеристики на търговска марка моторно масло, както и на базово масло от български произход без добавка и с 5 %-на биодобавка, получена от утайка на кафе. Получените резултати показват пълна съвместимост, както по отношение на основните показатели, така и по отношение на липса на допълнително пенообразуване, разслояване или образуване на утайка.

2. Изследваните маслени образци са изпитани в реални условия на хибрид хечбек при пробег от 0 до 5 000 км. На всеки хиляда километра, бяха взимани проби, както и бяха извършвани анализи и оценка на основните експлоатационни характеристики – вискозитет при 40 °C, вискозитетен индекс и сулфатна пепел.

Литература

1. Petroleum Refining. Digital image. Catalytic Cracking. Encyclopedia Britannica.
2. Wang, Kaige, Kwang Ho Kim, and Robert C. Brown, 2014 "Catalytic Pyrolysis of Individual Components of Lignocellulosic Biomass." *Green*

Chemistry 16 pp. 727-35. Web of Science. Web. 23 Mar. 2015.

3. Awanis Mohd Badiyazaman, A., Mohd Zaki, M.H., Mazlan, S.M., Amran, N.N.A.N., Mohd Nor Hisyam, A.Y., Mohd Fadli, N.A.F., Mohamad Shafizan, N.H.A. and Ruzlan, N.A. (2025). Chemical fingerprinting of various tea and coffee types using SEM, UV-Visible and FTIR spectroscopy. *Journal of Science and Technology*, 17(1), pp. 41–50.

4. van de Voort, F.R. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy applied to food analysis. *Food Research International*, 25(5), pp. 397–403.

5. Qneva Kr., PhD Thesis, 2015, University "Prof. Dr A. Zlatarov"

6. Craig, A.P., Franca, A.S., Oliveira, L.S., Irudayaraj, J. and Ileleji, K. (2015). Fourier transform infrared spectroscopy and near infrared spectroscopy for the quantification of defects in roasted coffees. *Talanta*, 134, pp. 379–386.

7. Redgwell, R. and Fischer, M. (2006). Coffee carbohydrates. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18(1), pp. 165–174.

8. Speer, K. and Kölling-Speer, I. (2006). The lipid fraction of coffee. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 18(1), pp. 201–216.

9. Lyman, D.J., Benck, R., Dell, S., Merle, S. and Murray-Wijelath, J. (2003). FTIR-ATR analysis of brewed coffee: effect of roasting conditions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(11), pp. 3268–3272.

Красимира Маринова,
Йордан Денев,
Йорданка Ташева
Бургаски държавен университет,
Факултет по технически науки
e-mail: ytasheva523@gmail.com



МОРСКИ И КРАЙБРЕЖНИ ВОДИ КАТО ЕСТЕСТВЕНИ МЕСТООБИТАНИЯ: СТРУКТУРА, ФУНКЦИИ И ЗНАЧЕНИЕ

Георги Гюзелев, Диана Сюлекчиева, Благовеста Мидюрова, Любомир Кендеров

MARINE AND COASTAL WATERS AS NATURAL HABITATS: STRUCTURE, FUNCTIONS, AND SIGNIFICANCE

Georgi Gyuzelev, Diana Syulekchieva, Blagovesta Midyurova, Lyubomir Kenderov

ABSTRACT: Marine and coastal waters are complex, highly productive and dynamic natural habitats that connect terrestrial and oceanic ecosystems. As the interface between terrestrial environments and open sea, coastal waters encompass many unique habitats and serve important human needs. Coastal habitats include estuaries, coastal wetlands, seagrass meadows and reefs.

Coastal waters support many fish species and provide breeding habitat for migratory birds. They also provide habitat for many other organisms such as seaweeds, zoobenthic communities, marine mammals and submerged aquatic vegetation.

Key words: coastal waters, marine ecosystems, natural habitats, biodiversity

Въведение

Съгласно Директива 92/43/ЕЕС за опазване на природните местообитания и на дивата флора и фауна (Директива за местообитанията) „естествено местообитание“ означава сухоземни области или акватории, обособени на основата на географски, абиотични и биотични особености, изцяло или отчасти естествени.

За целите на Директива 2008/56/ЕО за създаване на Рамка за действие на Общността в областта на политиката за морска среда (Рамкова директива за морска стратегия, РДМС), терминът „местообитание“ се отнася както до абиотичните характеристики, така и до свързаното биологично съобщество, като и двата елемента се включват в смисъла на термина „биотоп“. Типът, структурата и състава на дънните субстрати са определящи за състава и разнообразието на съобществата от растителни и животински организми, които ги обитават, а те от своя страна определят облика на подтиповете местообитания. [1]

Типовете морски и крайбрежни местообитания, описани в Приложение I на Директивата за местообитанията, са дефинирани в „Интерпретационен наръчник на Европейския съюз за местообитанията“ (версия EUR 28, ап-

рил 2013) на Европейската комисия. На национално ниво дефиниции на крайбрежните и на морските типове местообитания са дадени в „Ръководство за определяне на местообитанията от европейска значимост в България“ [2,3], където са посочени разпространението и природозащитното състояние на видове и типове природни местообитания в морската част на мрежата „Натура 2000“ в България.

От типовете природни местообитания от Анекс 1 на Директивата за местообитанията и екосистемата на морските и крайбрежните води, 14 типа са обект на проучване и картиране по българското Черноморие:

1110 Постоянно покрити от морска вода пясъчни и тинести плитчини

1130 Естуари

1140 Тинесто-песъчливи крайбрежни площи, които не са покрити или са едва покрити с морска вода

1150 Крайбрежни лагуни

1160 Обширни плитчи заливни

1170 Съобщества с кафяви, червени и зелени водорасли по скалисти морски дъна (Рифове)

1210 Едногодишна растителност върху морски крайбрежни наноси

1240 Стръмни морски скали, обрасли с ендемични видове *Limonium*

1310 *Salicornia* и други едногодишни, колонизиращи тинести и пясъчни терени

1340 Континентални солени ливади растения

1410 Средиземноморски солени ливади

1180 Подводни структури, образували се под действието на просмукващи се газове

1530 Панонски солени степи и солени блата

8330 Подводни или частично подводни морски пещери [4,5]

Растителност на черноморските пясъчни плажове (01B1), представена в местообитания: 2110 Зараждащи се подвижни дюни; 2120 Подвижни дюни с *Ammophila arenaria* по крайбрежната ивица (бели дюни); 2130 Неподвижни крайбрежни дюни с тревна растителност (сиви дюни); 2180 Облесени дюни; 2190 Влажни понижения между дюните, не са разглеждани в настоящата статия.

Структура, функции и значение

Морските и крайбрежни природни местообитания действат като жизненоважен мост между сушата и откритото море. Те включват акваторията на плитката шелфова зона, лагуни, влажни зони, скалисти брегове, пясъчни дюни и крайбрежни гори. Тези екосистеми притежават уникална структура и функции, осигуряващи ключови екологични и икономически ползи.

• 1110 Постоянно покрити от морска вода пясъчни и тинести плитчини

Пясъчните плитчини (банки) са повече или по-малко повдигнати, продълговати, заоблени или с дънен субстрат с неправилни топографски характеристики, които са постоянно потопени във вода и заобиколени предимно от подълбока вода без растителност или с растителност, спадаща към класа *Zosteretea marina*. Морските треви са едификатори, които създават местообитание за разнообразна епифитна водораслова флора и безгръбначна фауна. Те са много важни за гео-морфологията и екологията на крайбрежните екосистеми, като стабилизират седимента, спомагат за рециклирането на биогенните елементи и за формирането на детритната трофична мрежа. Състоят се главно от пясъчни седименти, но в плитчините може да има и едрозърнести отлагания, включително каменисти, чакълести или по-финозърнести отлагания, включително тиня, както и натрошени черупки от мекотели. В

Черно море, поради липса на значителни приливи и отливи, пясъчните банки понякога имат различен геоложки произход и процеси на формиране, които се различават от техните атлантически аналози. [5,6]

В Черно море местообитанието се простира от брега до дълбочина: 0–5 м, но може да достига и под 10 м, поради това, че е образувано през плейстоцена като дюни, свързани с различни водни нива на палео-бреговете.

Тези плитчини могат да бъдат открити в асоциация с тинести и пясъчни крайбрежни равни площи (с код 1140).

Разпространение в България в рамките на защитени зони от европейската екологична мрежа Натура 2000: Плаж Шкорпиловци, Галата, Камчия, Езеро Дуранкулак, Комплекс Калиакра, Езеро Шабла – Езерец, Залив Ченгене скеле, Странджа, Аладжа банка, Отманли и др.



Фиг.1 Залив Ченгене скеле

• 1130 Естуари

В естуарите се включват най-долните участъци на реките при вливането им в морето и прилежащата морска акватория, която е силно повлияна от понижението на солеността и увеличените органични вещества, причинени от речните води. При черноморските естуари отсъства характерната зоналност, определена от периодичното въздействие на приливно-отливните течения. Те се характеризират с изменчивост на хидрологичните условия, но са ясно изразен градиент на хидрохимичните показатели при прехода от сладководна към морска среда. Голямо е влиянието на оттока на речните води (сезонно или вследствие на климатичните условия), като в зависимост от оттока условията в естуарите се изменят от сладководни (при пролетно пълноводие на реките) до слабо солени (бракични) в зоната на смес-

ване на водите. При минимален отток на реките (през летния период) в естуарите се формира стабилна стратификация с разполагане (протичане) на сладките води над по-плътните солени води.

Понижената скорост на теченията в естуарите води до отлагане на фини утайки и това ги определя като динамични в структурно отношение единици. Често се преграждат частично или напълно от пясъчна коса, която бива отнасяна при пролетни пълноводия. Комплексното въздействие на хидрохимичните градиенти, отлагането на седименти и формирането на пясъчни коси и тинести пространства е предпоставка за развитието на мочурна растителност (съобщества на *Phragmites australis*, *Typha spp.*, *Bolboschoenus maritimus*) и на изобилна водна растителност в плитчините (*Potamogeton spp.*, *Myriophyllum spp.*, *Zannichellia palustris*, *Lemna spp.*). Това определя естуарите като едни от най-продуктивните местообитания на Земята. Благодарение на динамичните условия в тези зони е възможно навлизане на организми, характерни за морските води в реката, и обратното – навлизане на речни организми в осладнените зони пред устието на реките [4, 7].

Естуарите образуват комплекси заедно с обкръжаващите ги крайбрежни сухоземни местообитания – дюни, крайречни и лонгозни гори и др., което допълнително увеличава тяхната роля за опазване на крайбрежните екосистеми [3, 7].

Разпространение в България в рамките на защитени зони от европейската екологична мрежа Натура 2000: Плаж Шкорпиловци, Ропотамо, Велека, Дялоска, Камчия и др.



Фиг.2 Устие на р.Карагач

• 1140 Тинесто-песъчливи крайбрежни площи, които не са покрити или са едва покрити с морска вода

Тинесто-песъчливи, мочурливи пространства в зоната на прибой, наречена още медиолиторал и свързаните с него лагуни и лимани, които не са покрити или са едва покрити от вода, като често са лишени от висша растителност, обикновено само със синьо-зелени и кремъчни водорасли в повърхностния слой и населявани от съобщества на безгръбначни.

Литоралните седименти се обитават от организми, толерантни към известно пресушаване, променлива температура и понижена соленост в естуарни условия. Като цяло съобществата са по-бедни поради изброените условия и подвижността на седимента в медиолиторалната зона.

Те са от особено значение като място за храна на водолюбиви птици по време на миграция и зимуване [4-8].

Това местообитание често е в съседство с местообитания 1150, 1110.

Разпространение в България в рамките на защитени зони от европейската екологична мрежа Натура 2000: Залив Ченгене скеле, Плаж Шкорпиловци, Галата, Камчия, Езеро Дуранкулак, Езеро Шабла – Езерец, Странджа и др.



Фиг.3 Плаж Шкорпиловци

• 1150 Крайбрежни лагуни

Лагуните са плитки, крайбрежни, разположени успоредно на брега, сладководни, миксохалинни или хиперхалинни басейни (тузли). Те са напълно или частично отделени от морето с пясъчни наноси (коси). Може да имат връзка с морето чрез тесен проток. Солеността им е различна от тази на морето, като може да

варира от леко солена до хиперсолена в зависимост от валежите, изпаренията, смесването с морска вода при бури, което е предпоставка и за специфичния им и променлив организмов свят. Лишени са от растителност или се населяват със съобщества от класовете *Ruppiaetea maritima*, *Potamoetea*, *Zosteretea*, *Charetea*, *Phragmitetea* [4,9].

Местообитание с много голямо значение за биоразнообразието – особено като орнитологично важни места и влажни зони. Някои от тях са влажни зони с международно значение съгласно рамсарската конвенция (Атанасовското езеро) и CORINE биотопи (Атанасовско езеро и Поморийско езеро).

Разпространение в България в рамките на защитени зони от европейската екологична мрежа Натура 2000: Атанасовско езеро, Поморийско езеро, Езеро Шабла – Езерец и др.



Фиг.4 Атанасовско езеро

• 1160 Обширни плитки заливи

Обширни и малки плитки заливи където, за разлика от естуарите няма пряк достъп на прясна вода. Те са ограничени до зоната на първите два етажа на фотофилната сублиторална растителност – около 15 м, защитени са от действието на вълните, съдържат голямо разнообразие от утайки и субстрати и са с добре изразено зонироване на бентосните съобщества. Границата на плитката вода понякога е определена от разпространението на растителност от класовете *Zosteretea* и *Potamogetonetea* [3,10].

Хидродинамичният режим, съставът на седимента и дълбочината определят характера на съобществото, обитаващо пясъчния сублиторал. Често пясъчното дъно е лишено от макрофити и съобществото е съставено само от

представители на морската дънна фауна – многочетинести червеи, миди, охлюви, ракообразни и др [4,11].

Сериозна заплаха за биоразнообразието на местообитанието представлява интензивният риболов и особено нелегалното дънно тралене за улов на калкан, което нарушава структурата на дънните съобщества. сублиторалните пясъци се обитават от инвазивните видове *Mya arenaria*, който конкурира и измества аборигенните мекотели, и морският охлюв *Rapana venosa*, който се храни с различните видове миди, обитаващи това местообитание и влияе върху структурата на съобществото [4,12].

Формират комплекси със солените крайморски блата по цялото Черноморско крайбрежие, най-вече край Варна, Несебър, Бургас, Созопол, Ахтопол



Фиг.5 Плаж Ропотамо

• 1170 Съобщества с кафяви, червени и зелени водорасли по скалисти морски дъна(Рифове)

Подводни скални субстрати от варовици или пясъчници, както и биоогенни рифове от стриди (*Ostrea edulis*), обрасли с макрофитни кафяви, червени и зелени водорасли и миди (*Mytilus galloprovincialis* *Mytilaster lineatus* и др). Плоската стриди *Ostrea edulis* изчезва напълно през 1980те години от българския сектор на Черно море. Този вид в Черно море създава уникални местообитания със средообразуваща роля (остраци), които нямат аналог в Средиземно море [13]. Авторите (Todorova, V, et al.,2009) смятат, че видът изчезва поради следните причини; хипоксия и повишена седиментация поради изключително засилената еутрофикация в този период; патогенът по стридите *Bonamia ostreae*, който засяга и средиземноморските популации и причинява тежкото заболяване бонамиоза (bonamiosis) при

стридите; хищническата преса от *Rapana venosa*. Всъщност, и досега не може да се посочи точна причина и вероятно става дума за комплексно въздействие на всички фактори. Местообитанието се намира в псевдолиторалната и сублиторалната зона на морския шелф и включва хоризонтите на фотофилната – до 25 м и сциофилната растителност – над 25 м дълбочина, в които се наблюдава непрекъснато зонироване на бентосните растителни и животински съобщества. Доминираща е формацията *Cystoseira*. *Cystoseira barbata* и *C. crinita*, достигат до 1.7 м дължина, образуват плътни популации и са със средообразуваща роля – по тях и сред тях се развиват много други водорасли и намират убежище много безгръбначни и риби. *Cystoseira* е с многогодишен талус, докато повечето други кафяви водорасли са със сезонно развитие (предимно зимни), а повечето червени и зелени са едногодишни, с масово развитие през пролетта и лятото [4,14].



Фиг.6 Съобщества с кафяви, червени и зелени водорасли [20]

• **1210 Едногодишна растителност върху морски крайбрежни наноси**

Местообитания, образувани на места с абразионен бряг, където морето особено през зимата разрушава намиращите се в непосредствена близост до прибой скални или льосови откоси и стени. Така се натрупва наносен материал - мидени черупки, дребен чакъл, изхвърлени от вълните водорасли - богат на азот, върху който се развиват формации от едногодишни или от едногодишни и многогодишни растителни видове (клас *Cakiletea maritima*).

Разпространено е в България по Черноморското крайбрежие, предимно в северната част (Калиакра, Шабла, Дуранкулак) [4,16].



Фиг.7 Устие на р. Бутамята

• **1240 Стръмни морски скали, обрасли с ендемични видове *Limonium***

Крайморски скали и скални брегове с растителност по Черноморското крайбрежие, заети от халофитни скални съобщества, формирани под въздействието на солените пръски на прибой. Включват както редки и ендемични видове, така и обикновени рудерални растения. На това местообитание съответствуват синтаксоните от клас *Crithmo-Staticetea*. За България е описана само асоциацията *Goniolimoni-Crithmetum maritimi*.

Флористичният състав включва както редки и ендемични видове, така и широко разпространени, вкл. и рудерални растения. Той зависи също и от вида на скалата. Различават се два основни подтипа на това местообитание. Първият подтип включва високите до 60 m варовикови скали на Северното Черноморие, особено в района между с. Тюленово и н. Калиакра. Характерни растения за съобществата са *Crithmum maritimum*, *Gypsophila trichotoma*, *Parapholis incurva*, *Silene caliacrae* [4-17].

Вторият подтип е по-характерен за вулканичните скали на Южното Черноморие, главно на юг от гр. Созопол и по Странджанското крайбрежие. Характерни са *Atriplex hastata*, *Convolvulus lineatus*, *Crithmum maritimum*, *Limonium gmelinii*, *Sagina maritima*, *Silene compacta*. На места, предимно по южното Черноморие, се формират неголеми по площ храстови ценози на смокинята (*Ficus*

carica) с участието на *Colutea arborescens*, *Ulmus minor* и др. [4-17].



Фиг.8 Морски скали, обрасли видове *Limonium* с. Тюленово [21]

• **1310 *Salicornia* и други едногодишни растения, колонизиращи тинести и пясъчни терени**

Съобщества предимно на едногодишни видове от *Chenopodiaceae*, най-често род *Salicornia* или житни, които колонизират периодично наводнените тинести и пясъчни терени в периферията на хиперхалинните и по-рядко бракичните черноморски езера. Спадат към класовете *Thero-Salicornietea* и *Saginetea maritima*.

Подтипове:

15.11 – Съобщества на *Salicornia* spp., *Suaeda maritima*, *Salsola* spp. И житни треви - *Aeluropus littoralis*, *Puccinellia convoluta*, *P. distans*, колонизиращи мокрите тинести дъна на крайбрежните солени езера по цялото Черноморие.

15.12 – Средиземноморски пионерни халофитни съобщества, в които участват хало-нитрофилни едногодишни видове – *Frankenia pulverulenta*, *Salsola soda*, *Cressa cretica*, *Parapholis incurva*, *Petrosimonia brachiata*, *Hordeum hystris*, развиващи се в периферията на някои езера по Южното Черноморие (Поморие, Приморско и др.), издържащи както на продължително наводнение, така и на засушаване. Този подтип образува малки петна, които са в комплекс, доминиран от предходния подтип.



Фиг.9 *Salicornia* по тинести и пясъчни терени Атанасовско езеро

• **1410 Средиземноморски солени ливади**

Съобщества на високи (0.9 - 1 м) дзуки, житни и острици по крайнините на солени водоеми по крайбрежието на Черно море, принадлежащи към разред *Juncetalia maritimi*. Към това местообитание в България се отнасят съобществата на *Juncus maritimus*, *Juncus littoralis* (syn.: *Juncus acutus* ssp. *tommasinii*), *Elymus elongatus*, *Phacelurus digitatus* (syn.: *Rottboellia digitata*). Почвите са от типа на солончаците (*Solonchaks*) и през по-голям период от годината са преовлажнени. Местообитанието се асоциира с други халофитни местообитания, като континентални солени ливади и съобщества на *Cladium mariscus* [4,15,17].



Фиг.10 Атанасовско езеро - север

• **1340 Континентални солени ливади**

Вътрешни естествено засолені терени, състоящи се от различни типове местообитания, различаващи се в зависимост от нивото на подпочвените води. Представяват предимно съобщества на многогодишни халофити, най-често житни - *Puccinellia convoluta*, *P. distans*, *Crypsis aculeata*. Халофитната растителност в

тях може да се разглежда в комплекс с временни или постоянни водни площи с тръстикови пояси по периферията им.

Континенталните солени ливади са много редки в България – срещат се на места в Дунавската (долината на р. Студена) и в Тунджанската (Карнобатско, Раднево и др.) равнини. Представяват високотревни ливади, които се развиват на вторично засолен почви – предимно наносни (*Fluvisols*), също така и на солончаци с умерена соленост и без „изцъфтяване“ на соли на повърхността. Обикновено овлажнението е добро, защото тези ливади заемат участъци от заливните тераси на неголеми реки – Студена, Блатница, Мочурица и др. Доброто овлажнение и умереното засоляване позволяват развитието на затворени фитоценози с участието както на типични халофити, така и на видове, които не са халофити, но понасят умерено засоляване. Най-често доминант в тези ценози, който формира етаж висок около 1 m, е *Elymus elongatus*. На по-влажните места, например в доловете северно от яз. Овчарица, се появяват и по-хигрофилни съобщества с участието на *Phacelurus digitatus*, в които основният вид достига до 2 m височина [4,15,17].



Фиг.11 Защитена зона Река "Блатница"[22]

• 1530 Панонски солени степи и солени блатата Средиземноморски солени ливади

Засолени степи, крайречни низини, периферия на блата и мочури, условията на континентален климат с високи температури и засушаване през лятото. Засоляването на терените се дължи на образуването на пролетни разливи и обилното изпаряване на почвената вода през лятото. Често се наблюдава изцъфтяване на соли на повърхността на почвите. Тези местообитания са от естествен произход, но и частично от вторичен, в резултат на влиянието на пашата и пресушаването. Към тях могат да се включат и сухите халофитни съобщества на

първично засолен скали (мергели). Халофитната растителност се състои от съобщества на разнообразни едногодишни и многогодишни типични халофити. По-високото участие на нетипични халофити се наблюдава в някои крайдунавски низини, където процесите на засоляване са се активизирали след пресушаването на крайречните блата.

В зависимост от степента на засоляване и овлажнение на почвите, както и под влиянието на особеностите на климата в Северна и Южна България, се развиват ценози, които могат да бъдат определени като халофитни пасища и степи и типични „солища“ (солени мочури и блата). Разпространени са в цялата страна до 300 m надм. вис., като по-големи площи заемат в поречието на реките Дунав и Тунджа, но се срещат още край Осъм, Янтра, Марица и някои по-малки реки: Студена и Скът (Дунавската равнина), Мочурица, Сазлийка, Блатница (Тунджанската равнина), както и по бреговете на солените Черноморски езера в Бургаската котловина. Условно, типичните халофитни ценози са представени в две групи: по-континентална – разпространена в Северна България, и друга – преходносредиземноморска – предимно в Югоизточна България [4,15,17].



Фиг.12 Защитена зона Река "Блатница"[22]

• 8330 Подводни или частично подводни морски пещери

Пещерите са подземни кухни с естествен произход. Галериите им са хоризонтални или развиващи се под положителен (възходящ) или отрицателен (низходящ) наклон, често някои от тях имат и вертикални участъци. Част от тях са на различна дълбочина под водата от 1 до над 20 m. Други са само частично заливани при силно морско вълнение. Някои от край морските пещери са проходни, т.е. имат вход откъм морето, както и вход откъм сушата. Типичен пример за такива са пещерите в

района на с. Тюленово и с. Камен бряг. Бреговете, в които се образуват тези пещери, често са отвесни или стръмно наклонени. Обикновено се развиват във варовикови или вулканични скали – андезити и андезитни туфи.



Фиг.13 Маслен нос

• **1180 Подводни структури, образували се под действието на просмукващи се газове**

Защитен тип местообитание от приложение I на Директивата за местообитанията (92/43/ЕИО), включено в мрежата Natura 2000. Тези уникални геоложки образувания се формират на морското дъно, където метан или други газове, произлизащи от разлагането на изкопаеми органични материали, се просмукват през седиментите.



Фиг.14 Просмукващи се газове образувачи подводни структури

Заклучение

Всички крайбрежни природни местообитания са в неблагоприятно-незадоволително състояние (с код U1) по основните критерий (площ, структура и функции, бъдещи перспективи) за определяне на Благоприятен консервационен статус (БКС). Неизвестно е състоянието им по отношение на разпространението.

От морските природни местообитания, 1180 е в научна резерва, а за 8330 състоянието е неизвестно. По експертна оценка, необходимо е екологосъобразно управление на пашата (за типове 1340, 1530); управление на риболовните дейности; борба с инвазивни видове; прочистване (за типове 1110, 1160, 1170); намаляване на фрагментацията на местообитанията; възстановяване на увредени природни местообитания (за типове 1150, 1310, 1410); опазване на типични видове в природни местообитания (1110, 1160); намаляване на натиска и въздействията от риболова; повишаване на контрола върху забранени антропогенни дейности (1110, 1140, 1160, 1170) [5,19].

Научен интерес представляват Черноморските речни лимани (тип R16) отнасящи се към местообитание 1130 Естуари. Това са повърхностни водни тела тип река, чийто химичен състав е силно повлиян от морска вода и са част от групата на преходните води. Те са специфични и все още недостатъчно проучени в контекста на екологичния мониторинг на преходните води в България. За този тип са необходими допълнителни проучвания по Биологични елементи за качество (БЕК) и физико-химични показатели за прецизиране оценката на екологичното състояние им състояние.

Благодарности: Авторите благодарят за финансовата подкрепа на НИХ-512/2025 финансиран от НИИ към БДУ “Проф. д-р А. Златаров“

Литература

1. U.S.Environmental Protection Agency (EPA) 03.02.2026 <https://www.epa.gov/report-environment/coastal-waters> 2.
2. European Commission. (2013). *Interpretation Manual of European Union Habitats* EUR28. Brussels: DG Environment
3. Kavrakova, V., D. Dimova, M., Dimitrov, R., Tsonev, R., and T. Belev. (Eds.). 2009. *Guide for identification of habitats of European importance in Bulgaria* (2nd ed.). Sofia: WWF Danube-Carpathian Programme (bul).
4. Biserkov, V. i dr. (red.). 2015. *Chervena kniga na Republika Balgariya*. Tom 3. Prirodni mestoobitaniya. BAN & MOSV, Sofia. str.44-77
5. MINISTERSKI SAVET. *Morska strategiya na Republika Balgariya 2022-2027 g.* (Prieta s RMS № 918/31.12.2024 g.). Varna: BD „Chernomorski rayon“, 2025.https://www.bsbd.bg/bg/index_bg_4247096.htm 1
6. Petrova-Karadzhova, V. 1982. Razpredelenie na zapasi na morskite trevi *Zostera marina* L. i *Zostera*

- nana L. po balgarskoto kraybrezhie na Chernomore. *Izv. IRR*, Varna, 19: 97–106.
7. Hájek, M., P. Hájková, D. Sopotlieva, I. Apostolova, and N. Velez. 2008. The Balkan wet grassland vegetation: a prerequisite to better understanding of European habitat diversity. *Plant Ecology*, 195:197–213.
 8. Dimitrova-Konaklieva, S. 2000. *Flora na morskite vodorasli v Balgariya (Rhodophyta, Phaeophyta, Chlorophyta)*. Pensoft, Sofia – Moskva.
 9. Vasilev, V., V. Karamfilov, K. Dencheva, G. Hibaum. 2005. Prostranstveno razpredelenie na bentosnite makrofiti i tehnite saobshtestva v rayona ot gr. Sozopol do n. Maslen nos. Rezultati ot edno pilotno prouchvane izpalneno v ramkite na programa NATURA 2000. *Sbornik nauchni dokladi na parva natsionalna nauchna konferentsiya po ekologiya "Bioraznoobrazie, Ekosistemi, Globalni promeni"*, Sofia 2005, pp. 295-302. Petekston, Sofia.
 10. Dimitrova-Konaklieva, S. 1981. Geografski analiz flor, vodorasley Chernomorskogo poberezhia v rayone goroda Ahtopol. – *Fitologiya*, 18: 22-35.
 11. Tsonev, R. 2005. Ednogodishna rastitelnost varhu morski kraybrezhni nanosi. *Rakovodstvo za opredelyane na mestoobitaniya ot evropeyskazznachimost v Balgariya*. WWF – Svetoven fond za divata priroda, Zeleni Balkani, S., MOSV, 23.
 12. Konsulova, Ts., V. Tasev, V. Todorova and A. Konsulov. 2003. The effect of bottom trawling on mussel beds along the Bulgarian Black Sea coast. *Proceedings of the „Second international conference Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and Differences of Two Interconnected Basins“*. pp.888–896, 2002, Ankara, Turkey.
 13. Todorova, V., D. Micu and L. K. 2009. Unique oyster reefs discovered in the Bulgarian Black Sea. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 62, 871–874.
 14. Petrova-Karadzova, V. 1975. Kolichestveno razpredelenie i zapasi na *Cystoseira barbata* v Chernomore pred balgarskiya bryag. – *Izv. IRR*, Varna, 14: 83–97.
 15. Tsonev, R. 2005. Otvoreni kaltsifilni ili bazifilni trevni saobshtestva ot Alysso-Sedion albi. *Rakovodstvo za opredelyane na mestoobitaniya ot evropeyska znachimost v Balgariya*. WWF – Svetoven fond za divata priroda, Zeleni Balkani, S., MOSV, 5.
 16. Meshinev, T., I. Apostolova, 2005. Habitatite v Balgariya. – V: Petrova, A. (red.), *Savremenno sostoyanie na bioraznoobrazieto v Balgariya – problemi i perspektivi. Balgarska platforma za bioraznoobrazie*, S., MOSV, 351–374.
 17. Gusev, Ch. 2005. Silikatni skali s pionerna rastitelnost ot sayuzite Sedo-Scleranthionili Sedoalbi-Veroniciondillenii. *Rakovodstvo za opredelyane na mestoobitaniya ot evropeyska znachimost v Balgariya*, pp. 87. WWF – Svetoven fond za divata priroda, Zeleni Balkani, MOSV, Sofia.
 18. Meshinev, T., V. Velchev, A. Petrova, I. Apostolova, and P. Vasilev. 1994. Flora i rastitelnost po pyasachnite dyuni v rayona na turisticheskiya kompleks Slanchev bryag. *Izd. BAN*, Sofia.
 19. Palazov, A. and H. Stanchev. 2006. Evolution of human population pressure along the Bulgarian Black Sea coast. *1st Biannual Scientific Conference: Black Sea Ecosystem 2005 and Beyond*. 8–10 May 2006, Istanbul, Turkey. (in press).
 20. Shutterstock images. Rock reef covered by green algae. <https://www.shutterstock.com/video/clip1105691867-rock-reef-covered-green-algae-sea-lettuces>.
 21. Ofitsialna uebstranitsa na Obshtina Shabla. <https://hamangia.eu/portfolio>
 22. Ofitsialna uebstranitsa na Obshtina Sliven. Zashtitena zona Reka "Blatnitsa". <https://mun.sliven.bg/ztn-2000-zz-blatsnitsa>.
 23. Methane chasers: Hunting a climate-changing gas seeping from Earth's seafloor. <https://news.mongabay.com/2026/01/methane-chasers-hunting-a-climate-changing-gas-seeping-from-earths-seafloor>.
-
- Георги Гюзелев
Бургаски държавен университет "Проф. д-р Асен Златаров"
Катедра: „Екология и опазване на околната среда“, ФПН
Адрес: 8010 Бургас, бул. Я. Якимов №1
е-mail: georgi-gyuzelev@uniburgas.bg
Диана Сюлекчиева
Бургаски държавен университет "Проф. д-р Асен Златаров"
Катедра: „Екология и опазване на околната среда“, ФПН
Адрес: 8010 Бургас, бул. Я. Якимов №1
е-mail: dsylekchieva86@gmail.com
Благовеста Мидюрова
Бургаски държавен университет "Проф. д-р Асен Златаров"
Катедра: „Екология и опазване на околната среда“, bmidyurova@uniburgas.bg ФПН
Адрес: 8010 Бургас, бул. Я. Якимов №1
е-mail:
Любомир Кендеров
Софийски университет „Св. Климент Охридски“
Катедра: Обща и приложна хидробиология
Адрес: гр. София 1504, бул. „Цар Освободител“ № 15
е-mail: lubomir.kenderov@biofac.uni-sofia.bg



НАЧАЛО В ИЗСЛЕДВАНЕТО НА ДИНАМИКАТА НА КОНСТРУКЦИИТЕ

Лилия Б. Петрова

A BEEGINING IN THE INVESTIGATION OF DINAMICS OF STRUCTURES

Liliya B. Petrova

ABSTRACT: Literature related to the study of dynamic impact systems is analyzed. The main types of dynamic loads are described - concentrated, distributed, temporary, normative. The study of structural systems with a dynamic coefficient is indicated. In the regulations for relevant cases of dynamic impacts, the range of change of the dynamic coefficient is also recorded. A method of determining the dynamic degrees of freedom for various beam and frame systems with a finite number of degrees of freedom is shown and analyzed. A method of determining the degrees of freedom of a rod system with elastic supports, systems with an infinitely large moment of inertia, expressions for the kinetic and potential energy of systems with concentrated and distributed mass. information about the harmonious representation of movements and characteristics. Definitions for systems with a finite and infinite number of degrees of freedom are introduced. Elements of distributed mass systems are defined. The determination of frequencies, periods and forms of oscillations is defined. The use of stochastic methods for studying oscillations is indicated. Analysis and conclusions are made.

Keywords: dynamic effects, methods, calculations, dynamic coefficient, harmonic analysis..

Въведение

Динамиката на носещите системи в съвременното разработва методи за изследване напрегнатото състояние на конструкциите при динамично натоварване. Изграждането системата се извършва върху същите предпоставки като строителната механика. Товарите се прилагат бавно върху конструкциите. Същите се променят бързо по големина, по място или по големина и по място. Строителната динамика разполага със свои характерни методи. Последното обезпечава усвояването и внедряването ѝ в строителната практика.

Основни видове товари в строителната техника:

1. Неподвижни вибрационни товари. Същите действат на едно и също място върху конструкцията, и изменят периодично големината си. Такова натоварване се причинява от машини с бързо въртящи се части.

2. Неподвижни ударни товари. Представяват удари върху едно и също място на конструкцията, могат да са единични, или да се

изменят периодично. Причиняват се най-често от автоматични чукове.

3. Кратковременни товари. Същите се развиват бързо и изчезват. Могат да имат и мигновено действие.

4. Подвижни товари. Те могат да бъдат бързо движещи се превозни средства с постоянна големина. Подобни са товарите от вагонни оси, върху мостови конструкции. Представяват бързо движещи се хармонично изменящи се в големината си товари. Могат да се причиняват от двигателните колела на локомотиви. Съществуват и бързо-движещи се ударни товари. Получават се от удари на колелата в релсови снаждания

5. Сеизмични товари. Получават се от внезапни движения на основата на конструкциите при земетресения. Същите имат случаен характер. Изследването на системите на сеизмични въздействия - аналитично и програмно е съгласувано с "Норми за проектиране на конструкции и съоръжения на сеизмични въздействия".

6. Ветрови натоварвания. Получават се от бързо обтичане на конструкциите от въздушен поток. Чувствителни към този вид

натоварване са висящи мостове, високи кули, носещи въжета, мачти.

Изследването на конструкциите на динамични въздействия използва вероятностни (стохастични методи).

Освен споменатите товари съществуват и други, неточно определени динамични товари, ефектът от които се определя бързо с така наречения динамичен коефициент. Стойността на динамичния коефициент е в порядък 1.8-1.9. Стойността на динамичния коефициент зависи от съотношението честота на смущаващата сила - собствената честота на трептенията. В зависимост от съотношението честота на свободните трептения и на принудените трептения, стойностите на преместванията в системите с краен брой степени на свобода се различават. В явлението се достигат противоположни стойности на динамичния коефициент, промяна на знака, безкрайни стойности на преместванията, състояние на резонанс и разрушаване на системата. Зависимостта собствена честота, принудена честота се представя графично. При известен динамичен коефициент, разрезните усилия, напреженията и преместванията в конструкцията се определят с умножение същите величини с динамичния коефициент

За изследването на системите на динамични въздействия съществуват и допълнителни приблизителни методи от началото на развитието на динамиката на строителните системи.

Методи на строителната механика - статически, енергитичен, числени, приблизителни. Статическите методи произлизат от диференциалните уравнения за динамично равновесие. Съществен е принципът на Даламбер, според който задачите на динамиката, се свеждат към задачи на статиката, когато към външните сили се прибавят инерционните. Тяло с маса m , върху което действат външни сили с компоненти X , Y , Z , центърът на тежестта на което, изминава път с компоненти $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$, всички величини са функции на времето. В такъв случай инерционните сили на тялото се означават $-m\ddot{x}$, $-m\ddot{y}$, $-m\ddot{z}$. Двете точки показват производни на функциите на преместванията по време. Условието за динамично равновесие се записват във вида

$$\sum_{i=1}^n X_i - m\ddot{x} = 0, \quad \sum_{i=1}^n M_{zi} - \bar{I}_z \ddot{\vartheta}_{zi} = 0.$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n Y_i - m\ddot{y} &= 0, \quad \sum_{i=1}^n M_{yi} - \bar{I}_y \ddot{\vartheta}_{yi} = 0, \\ \sum_{i=1}^n Z_i - m\ddot{z} &= 0, \quad \sum_{i=1}^n M_{zi} - \bar{I}_z \ddot{\vartheta}_{zi} = 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Величините $\bar{I}_x$, $\bar{I}_y$, $\bar{I}_z$ представляват масови инерционни моменти по отношение на координатните оси с начало центъра на тежестта на системата, $\bar{\vartheta}_x$, $\bar{\vartheta}_y$, $\bar{\vartheta}_z$ са ъглови ускорения по отношение на същите оси. Уравненията за динамично равновесие са изходно начало на статическия метод на строителната динамика.

Енергитическият метод се изгражда върху принципа за запазване на енергията. Същият, при отсъствие на съпротивления, се записва във вида

$$E_k + E_p = \text{const}, \quad (2)$$

където E_k е кинетичната енергия, а E_p е потенциалната енергия на изходната система. За тяло с маса m_i и скорост v_i на центровете му на тежестта общата енергия на тялото се изразява с формулата

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i v_i^2. \quad (3)$$

За еластични прътови системи с разпределена маса

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m(x) v_i^2 \quad (4)$$

В записаният израз (4) $m(x)$ е масата на единица дължина от оста на системата. Потенциалната енергия се изразява или чрез работата на външните сили, или чрез работата на вътрешните сили. В първия случай

$$E_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n F_i \delta_i \cos(F_i^\wedge \delta_i), \quad (5)$$

във втория

$$E_p = \frac{1}{2} \left[\sum \int \frac{M^2}{EI} ds + \sum \int \frac{N^2}{EA} ds + \sum \int \frac{kQ^2}{GA} ds \right]. \quad (6)$$

В случая с M , N , и Q са означени огъващите моменти, нормалните и напречните сили в системата.

В случая се разглеждат само динамични задачи с малки преместванията, зависимостта между премествания и деформации е линейна и законът на суперпозицията е в сила. Необходимо са сведения за класификацията на масовите системи и за теорията на хармоничното движение.

Степени на свобода на масовите системи

В строителната механика системите могат да бъдат статически определими и статически неопределими. Статическата определимост или неопределимост определя в много от системите методите за статически изследвания. В строителната динамика системите се подразделят в зависимост от броя на степените на свобода. Степените на свобода в строителната динамика представляват броя на независимите геометрични параметри, които определят преместването на всяка точка от системата в равнината или пространството в произволен момент от времето. Недеформируема система с маса M , на която движението не е ограничено от никакви връзки, в пространството има шест степени на свобода - три премествания по направление на въведените координатни оси и три завъртания около тях. Тяло с малки размери, което приблизително може да се сведе към материална точка, представлява система с три степени на свобода (отпадат завъртанията около координатните оси).

Недеформируемо тяло, което извършва равнинно движение, в равнината има три степени на свобода – две премествания и едно завъртане. Масова точка, при същите условия на движение има две степени на свобода.

Еластична системи с непрекъснато разпределена маса има безброй степени на свобода. Формите на движението ѝ се определят от преместването на всяка от точките на системата.

Константата $c \left\{ \frac{m}{N} \right\}$ е коефициент на податливост на всяка от точките на системата.

Най-общо в строителната динамика масовите системи се подразделят на системи с краен брой степени на свобода и системи с безкраен брой степени на свобода. В инженерната практика, често се работи със системи с краен брой степени на свобода.

Еластичната рамка на фиг.1, е представена с три съсредоточени маси. При пренебрегване завъртанията на масите, системата има три степени на свобода $n=3$. По направление на движението на масите се поставят три линейни кинематически връзки. На правените разсъждения са в сила при предпоставката, че прътите на носещата система са линейно недеформируеми.

Еластичната система, изобразена на фиг.1,г/, носи една съсредоточена маса в края си. При пренебрегване завъртането на масата,

същата може да извършва едно хоризонтално и едно вертикално движение. По направление на възможните движения на съсредоточената маса се поставят две линейни кинематически връзки – една хоризонтална и една вертикална. Системата е с две степени на свобода $n=2$.

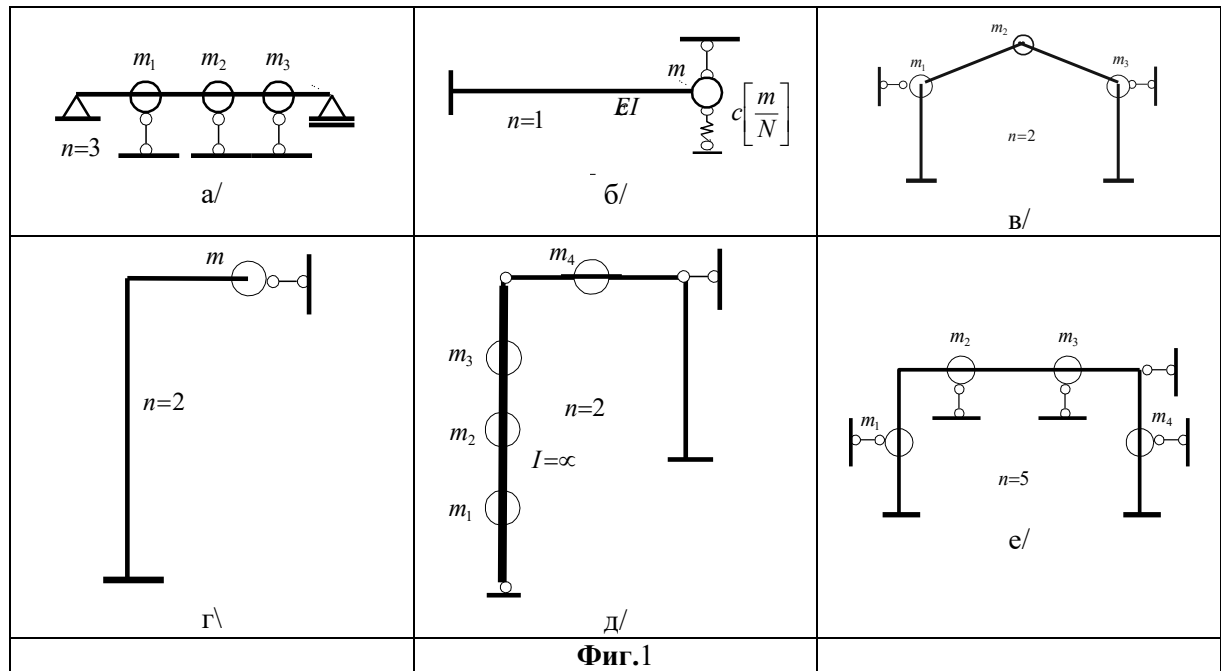
На фиг.1,б/, в края на конзолата, е поставена еластична опорна връзка с коефициент на подавливост $c \left[\frac{m}{N} \right]$. Съсредоточената маса

може да извършва само вертикално преместване. Системата е с една степен на свобода $n=1$. В изследването на системата при определяне на необходимите премествания коефициентът на еластична поддаваемост следва да се отчете по известните начини.

На фиг.1,д/ е изобразена система, лявата колона на която е безкрайно корави и е с три съсредоточени маси - m_1 , m_2 , m_3 . Върху хоризонталния ригел на същата рамка е съсредоточена маса m_4 . Хоризонталното преместване на горната става на безкрайно коравата стойка на системата определя хоризонталните премествания на масите m_1 , m_2 , m_3 . Хоризонталното преместване на масата m_4 също се определя от хоризонталното преместване на горната става на безкрайно коравата стойка. Системата има две степени на свобода – вертикалното преместване на масата m_4 и хоризонталното преместване на горната става на безкрайно коравата стойка $n=2$.

Рамката, изобразена на фиг.1,е/ е с четири концентрирани маси. При пренебрегване собствената разпределена маса на носещата конструкция и завъртанията на концентрираните маси, се получава система с пет степени на свобода $n=5$. Масите m_1 и m_4 могат да извършват само хоризонтално движение, по направление на което се поставят по една хоризонтална линейна кинематически връзки. Масите m_2 и m_3 извършват общо едно хоризонтално и по едно вертикално преместване. По направление на възможното хоризонтално преместване на масите m_2 и m_3 се поставя една линейна кинематическа връзка по направление, в случая в края на хоризонталния ригел на системата. Също по направление на всяко от възможните вертикално преместване на всяка от масите m_2 и m_3 на системата се поставя по една вертикална линейна кинематическа връзка. При пренебрегване собствената

разпредена маса на носещата конструкция и завъртанията на концентрираните маси, се получава система с пет степени на свобода $n=5$.



Фиг.1

На фиг.1 по направление на възможните премествания на масите, линейните кинематически връзки са поставени.

Сведения за простото хармонично движение

Движения, които се повтарят, се наричат периодични движения или трептения. Времето, за което се извършва едно трептене, се нарича период на трептене. Същото се бележи с T . Най-простия вид движение е простото хармонично движение. Същото се описва с уравнението.

$$y(t) = A \sin(\omega t + \lambda) \text{ или } y(t) = A \cos(\omega t + \lambda) \quad (7)$$

Характерни параметри, описващи простото хармонично движение, са

A - амплитуда – най-голямото отклонение на движеща се точка от началното положение;

λ - начална фаза на хармоничното движение – началното положение, от което започва трептенето;

ω - ъглова честота на хармоничното движение.

Когато T е период на хармоничното движение, следва да бъде изпълнено условието

$$\sin(\omega t + \lambda) = \sin[\omega(t + nT) + \lambda]$$

или

$$\sin(\omega t + \lambda) = \sin(\omega t + \lambda + n\omega T) \quad (8)$$

В случая n е произволно цяло число. Последното равенство е вярно, само ако $n\omega T = 2n\pi$. Оттук следователно

$$T = \frac{2\pi}{\omega} \text{ и } \omega = \frac{2\pi}{T}. \quad (9)$$

трептения за 2π секунди. Нарича се ъглова, кръгова или циклична честота. При други периодични трептения честотата се означава с f , представлява броят на трептенията за една секунда. Определя по формулата

$$f = \frac{1}{T}, [s^{-1}]. \quad (10)$$

Между f и ω съществува зависимост, се получава се непосредствено от (9) и (10),

$$f = \frac{\omega}{2\pi} \quad (11)$$

Единицата мярка за честота се нарича Херц и представлява едно трептене в една секунда.

Техническа честота е броят трептения в минута, бележи се с n . Връзката между n , ω и f се записва със зависимостта

$$n = \frac{30\omega}{\pi} = 60f. \quad (12)$$

Простото хармонично движение може да се задава и в друг вид, следва непосредствено от (7)

$$y(t) = A \cos \lambda \sin \omega t + A \sin \lambda \cos \omega t \text{ или}$$

$$y(t) = A_1 \sin \omega t + A_2 \cos \omega t. \quad (13)$$

В случая

$$A_1 = A \cos \lambda, \quad A_2 = A \sin \lambda \quad (14)$$

При зададено хармонично движение посредством (7), винаги може да се направи преход към вида (13), след пресмятане константите A_1 и A_2 с израза (14). Възможен е и обратния преход. Дадено хармонично движение във вида (13) може да се изрази във вида (7), след пресмятане на константите A и λ по изразите

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2}, \quad \lambda = \arctg \frac{A_2}{A_1}. \quad (15)$$

Ускорението на хармоничното движение се получава от уравненията (7) след двукратно диференциране по времето t

$$\ddot{y}(t) = A \omega^2 \sin(\omega t + \lambda) = \omega^2 y(t) \quad (16)$$

Уравнението (10) може да се запише и по следния начин

$$\ddot{y} + \omega^2 y = 0. \quad (17)$$

Последното е диференциалното уравнение на простото хармонично движение. Всяко диференциално уравнение от вида (11) описва някаква хармонично изменяща се функция. Коефициентът пред функцията описва някаква хармонично изменяща се честота. Интегралът на това диференциално уравнение се записва винаги във вида (7) или (13). Интеграционните константи A и λ или A_1 и A_2 се определят от началните отклонения

$y(0) = y_0$ и началната скорост $\dot{y}(0) = v_0$. Тогава от (7) следва

$$y_0 = A \sin \lambda, \quad v_0 = A \cos \lambda. \quad (18)$$

Оттук се получава

$$A = \sqrt{A_1^2 + A_2^2}, \quad \lambda = \arctg \frac{A_2}{A_1}. \quad (19)$$

или

$$A_1 = \frac{v_0}{\omega} \text{ и } A_2 = \frac{v_0}{\omega}. \quad (20)$$

След изчисляване на интеграционните константи простото хармонично движение е напълно определено.

Заклучение

Разглеждат се основни понятия от динамиката на строителните системи.

Разглежда се основен въпрос в динамичното изследване и поведение на носещите системи и приложение.

Записаните зависимости се отнасят предимно за ръчни изчисления в динамичното изследване на конструкциите.

Литература

- [1] Върбанов Хр. П., 1989, Устойчивост и динамика на еластичните системи, ДИ "Техника", София.
- [2] Върбанов Хр. П., Т. Карамански, Р. Рангелов и др., 1974, Ръководство по теория на еластичността, устойчивост и динамика на еластичните системи, ДИ "Техника", София,
- [3] Банков П. Б., 1989, Изследване на конструкциите по теория на еластичността, устойчивост и динамика на еластичните системи, ДИ "Техника", София.

Liliya B. Petrova
VTU "T. Kableshkov"
Dep. "Mechanics",
158 Geo Milev Str.,
Sofia 1574, Bulgaria

e-mail: lbphr@abv.bg



ДИГИТАЛНО СВЪРЗВАНЕ НА КУЛТУРНОТО НАСЛЕДСТВО: 3D ИНТЕРАКТИВНА ВИЗУАЛИЗАЦИЯ НА ВИЗАНТИЙСКИ АРТЕФАКТИ ОТ МАНАСТИРА ВЛАТАДОН

Сулиотис Николаос, Политис Дионисиос

DIGITAL BRIDGING OF CULTURAL HERITAGE: 3D INTERACTIVE VISUALIZATION OF BYZANTINE ARTEFACTS FROM VLATADON MONASTERY

Souliotis Nikolaos, Politis Dionysios

ABSTRACT: *This research investigates the issues surrounding the digitization and management of cultural heritage through web portals with the use of technology such as the integration of metadata, 3D imaging technology and blockchain technology. This paper therefore seeks to find out the way in which technologies influence the nature of design museums through their transformation from simple representation systems into interactive digital museums used for cultural preservation, accessibility, and effective learning. Blockchain technology, for instance, will be looked at as an avenue through which the authenticity and reliability of digitally stored materials can be assured, creating credibility for institutions. The paper also investigates the use of metadata frameworks and 3D imaging technology in increasing interpretive potential, interactivity, and pedagogic effectiveness through digital heritage environments involving complex data requiring systematic organization and interaction. It is intended to: (1) the effectiveness of blockchain-based authentication techniques regarding improving authenticity and reliability in a digital Byzantine museum versus traditional digitalization processes; (2) the benefits of well-designed metadata and 3D modelling in organizing knowledge, improving access to resources, and facilitating educational experiences; (3) difficulties arising when using peer-to-peer workflow coordination for large-scale digital heritage collections; and (4) possibilities of integrating web-based technology, block chain infrastructure, and 3D technology into building sustainable and scalable digital heritage ecosystems. Contributions include providing a conceptual framework for understanding the convergence of technologies in cultural heritage management. These results point out that technologies provide means of building more reliable, interactive, and sustainable digital preservation frameworks and serve as a strong basis for future empirical studies in digital cultural informatics.*

Key Words: Cultural Heritage; Digital Cultural Heritage; Blockchain Technology; Web-based Platforms; Digital Museums; 3D Imaging; Interaction; Metadata Integration; Digital Authenticity.

Introduction

Cultural artifacts are vital bearers of collective memory and cultural identity since they include archaeological findings, artworks, and other things preserving information about the cultures in the past. Material objects can shed light on the life, thoughts, and customs of earlier societies. In addition, cultural artifacts are an essential source of data concerning cultural and historical heritage and traditions practiced by people long ago (Ashworth et al. 2007). Nevertheless, accessing some of these texts is challenging at the present time despite their immense significance as they still require users' presence at the place where they keep these documents, such as museums and archaeological sites.

With the invention of digital technologies, the evolution of cultural experience from the physical

to the digital domain has gained pace, thus giving rise to the idea of digital cultural heritage. It consists not only of cultural artifacts that are conceived and produced in the digital domain but also of highly valued material artifacts that are rendered in the form of 3D models and digitally recorded, thereby making them available and documented in the digital domain (Cameron 2007, pp 45-79)

One of the key roles for promoting cultural collections in the modern era is associated with the visualization of cultural information and objects because it allows presenting difficult information in an understandable and appealing manner. Based on research into cultural heritage visualization, interactive visual representations have been found to help explorers navigate through and interpret complex cultural datasets (Windhager et al. 2019, pp. 2311-2330).

On the other hand, it should be noted that the development of the fields of Digital Humanities, informatics, and interface design has led to the appearance of new ways of presenting cultural data based on the centrality of aesthetics, storytelling, and interactivity of the user experience (Trocchianesi and Bollini 2023). Visualizations have thus become not only tools for the visual presentation of artifacts but also means of interpretation and re-interpretation.

Furthermore, technology such as three-dimensional imaging, VR and AR makes it possible to create interactive digital environments where users can explore cultural artifacts regardless of geographic distance (Zhang 2025, pp. 84-94). These technologies make it possible to have remote access to cultural heritage and to interact with digital representations of cultural artifacts (Bekele et al. 2018).

Given this consideration, this study examines the significance of visualization of cultural artifacts as a mechanism for interaction with an emphasis on cultural heritage in a digital medium. Although there have been some advancements in the digital heritage technology sector, current solutions have remained disjointed and largely centered on the representation of cultural artifacts without considering issues of interactive capabilities and authenticity verifications. This study makes contributions to the knowledge of digital cultural heritage environments through the development of an integrated model combining platforms, visualization, metadata management, and blockchain validation in digital cultural environments.

Moreover, it recognizes and classifies the key constraints faced by today's fragmented methodologies employed in digital heritage and develops a systematic workflow model for the representation of digital entities, their validation, and human interaction within Byzantine cultural heritage contexts.

Generally, the reviewed literature shows a move from passive digitization to interactive and immersive digital cultural heritage, but a common platform combining visualization, metadata and blockchain technology is still underexplored.

1. Theoretical Background and Literature Review

Communication Technologies and Cultural Mediation

Over time, communication technologies have not served as a neutral medium for the transfer of

information, but rather as structural mediators of human life and culture. The stages of development of writing and typography, digital technologies and digital networks transform our understanding of the processes of production, storage and transfer of knowledge. As Vryzas concludes, the advent of digital media does not simply mean that new technical tools are being introduced into the culture sphere, but rather that there is a shift in perception of reality and culture (Vryzas 2005). In this light, the digital recording of cultural heritage must be seen not as a simple technical operation, but as an interpretative practice, where cultural artifacts are included in a new communicative and narrative context. Virtual museums are increasingly using visualization technologies that allow users to study and learn about cultural artifacts in a more interactive way (Sylaiou et al. 2009, pp. 520-528).

In the case of religious and monastic items in particular, cultural significance cannot be viewed only in terms of physicality and appearance but also includes the ritual significance as well as the memory connected with it. Consequently, digital communication technologies acquire the role of a cultural mediator that enables crossing from the natural space of the monument into the digital one.

Digital Cultural Heritage

The idea of digital cultural heritage has emerged through the development of methodologies related to documentation and management of cultural resources. The early stages were characterized by using printed catalogs, photography, and analog databases that had a predominantly scholarly and archival orientation and restricted access from the general population. The benefits offered by digital technology as a means of preserving and organizing cultural heritage were identified in the 1990s by the scientific community, creating the groundwork for digital cultural heritage (Hedstrom 1997, pp 189-202).

As digital infrastructures become more prevalent in museums and cultural organizations, the process of digitalizing cultural collections has progressed beyond simply capturing analogue collections digitally. This has allowed for the storage of massive amounts of cultural data, connecting that data through metadata and making accessible on the internet, thereby revolutionizing the way that culture is engaged both by scholars and the public (Cameron 2007, pp 45-79).

The contemporary concept of digital cultural heritage refers to a set consisting of cultural objects that are digitized by means of recording and modeling processes and those objects that are created digitally from scratch. This differentiation between two types of cultural heritage is essential for preservation and representation of such objects, as well as opportunities for further use in digital applications (Windhager et al. 2019, pp. 2311–2330).

The role of digital repositories and online cultural collections cannot be overstated in relation to the diffusion of digital cultural heritage, as they represent the focal point of distribution and access to cultural content on an international scale. In such a way, it is possible to provide open access to digital objects and increase their educational, research, and socio-cultural significance. Yet, most of such systems may prioritize focusing on static content representation and neglect the potential of interaction and visualization (Trocchianesi and Bollini 2023).

As the focus on audience engagement and experience becomes more prominent, there has been a growing interest shift from the simple process of digitization towards the active promotion of cultural heritage. In its new context, digital cultural heritage is viewed not only as a storehouse of data, but also as an area of interaction, interpretation, and knowledge acquisition, where the process of visualization and interaction design plays an important role in connecting cultural objects with their current audiences.

Cultural Artefacts' Visualization

Visualization of cultural artifacts is a key technique in analyzing and communicating cultural information because it helps present the data in an easily comprehensible manner. When digital technology was initially introduced, there were two main techniques used in documenting cultural items, which involved creating static images using digital photography or basic graphic designs. The development of visualization technology has led to more advanced ways of presenting cultural data (Windhager et al. 2019, pp. 2311–2330).

Since the advent of digital technologies in the beginning of the 2000s, more interactive ways of visualization were developed, which allowed users to navigate through digital collections of culture. Technologies like 3D modeling, virtual reality, and augmented reality are currently being used in heritage settings, providing new opportunities to focus on the characteristics of artifacts,

establish connections among metadata, and provide interpretive experiences for users.

In addition, the existing literature highlights that visualization is not merely confined to aesthetic illustration but serves as a means of analyzing and interpreting information about cultural heritage. Visualizing the information allows discovering correlations among various objects, time periods, and styles which might not be evident from textual description alone (Windhager et al. 2019, p. 2311–2330).

Present-day visualizations also aim at combining the elements of storytelling and interactive navigation to enrich the user's experience and create a participatory approach to cultural material. In this sense, visualization serves as an intermediate element between technology and cultural significance of objects and reduces the gap between the user and the object, allowing such experiences to be gained beyond the museum environment (Windhager et al. 2019, pp. 2311–2330).

Interactive visualization software applied in cultural contexts is associated with providing opportunities for the analysis and interpretation of cultural information, as well as with improving the educational process; thus, there emerge new opportunities for scholars, teachers, and people in general. On the other hand, the necessity of having common standards and templates for visualizing cultural information is emphasized so that the visualization software can be reliable and scientifically correct (Windhager et al. 2019, pp. 2311–2330).

Interactive and 3D Visualization Approaches

The development of approaches for interactive and three-dimensional visualization has facilitated the conversion of digital cultural repositories into environments where people can explore them and learn. Since the 1990s, when 3D modeling became applied, architecture and artworks could be visualized in the digital format because of which people got a possibility to examine objects remotely (Forte et al. 1997).

Virtual Reality (VR) and Augmented Reality (AR) have made user experience much better through the virtual exploration of museums, historic sites, and cultural exhibitions, along with interacting with digital objects via 3D modeling. With interactivity included, the user can spin, zoom in, or examine the object, thus providing greater comprehension (Champion 2015).

The emergence of web applications has played an important role in increasing access to digitized cultural heritage resources. The use of virtual museums and websites helps in the display of cultural objects using interactive means that help increase comprehension and interaction with such objects (Sylaïou et al. 2009, pp. 520-528).

On the other hand, scientific literature points to the necessity of establishing interoperable approaches to visualization that guarantee interoperability of systems as well as accessibility and sustainability of data. The possibility of using interactive 3D environments for educational purposes, creating virtual exhibitions, and conducting heritage research can be seen as an added value for this method of visualizing data (Bekele et al. 2018).

Today, the use of three-dimensional and interactive visualization has become an inseparable part of digital heritage, joining technological, educational and cultural aspects as a whole.

User Interaction and Experience within Cultural Applications

User Experience (UX) is very important within the digital cultural application, since the mere presentation of culture is not sufficient for engaging with the user. The research on interactive systems and human computer interaction stresses the importance of designing an interface that will accommodate the user needs, interest, and expectations to allow engagement and comprehension (Marcus 2002, pp. 22-32).

The inclusion of interactive features like hotspots, navigation routes, interactive notes, and adaptive narrative enables users to gain deeper insights into the nature of artifacts, explore associations between objects, and form personal connections with them (Damala et al. 2008). In addition to improving cognitive comprehension, this method improves emotional connection, enriching the experience.

Moreover, research reveals that employing interactive dashboards, three-dimensional interfaces, and web-based applications decreases the gap between the user and the physical space of the cultural object, making cultural objects more accessible via the web (Marty, 2008). However, the design of the interface should comply with accessibility standards for broader reach irrespective of any technical or physical constraints.

The use of storytelling, gamification, and interactive visualization in combination has been proven as a powerful tool for improving cultural information retention. Through these approaches,

users can engage with cultural artifacts through storytelling, making their engagement more participatory and innovative (Champion 2015).

In general, user experience in digital cultural applications is not only an adjunct component, but it is a determining component that contributes to the discovery, preservation, and dissemination of culture, facilitating access to artifacts despite any geographical and temporal barriers.

Cyberspace as a Space of Collective Intelligence and Cultural Simulation

Pierre Lévy regards cyberspace as an entirely new environment in culture and cognition, moving from its technological nature to more philosophical underpinnings. Cyberspace, for Pierre Lévy, is created as a space of collective intelligence, as knowledge does not belong to individuals but to the interconnectedness of people, information and cultural processes (Lévy 2000 cited in Vryzas 2005).

This perception helps interpret cyberspace as a simulation of the collective human mind, because in cyberspace, there appear memories, symbols, and representations of culture. In this case, digital cultural platforms become cognitive spaces, in which artifacts obtain new meanings through visualizations and stories.

Digital visualization of cultural artifacts, therefore, becomes a mode of cultural participation since, in digital visualization, the participant is a performer rather than a passive observer. The participant can engage in exploring the relationship between artifacts, their historic context, and narratives. (Drucker, 2014).

From a theoretical perspective, digital visualization of monastic artifacts, such as the ones from Vlatadon Monastery, becomes justified. It is important to note that digital visualization is not meant to replace physical interaction with the object but rather supplement it by offering an interpretive experience beyond space and time.

Challenges

In the literature, several problems have been highlighted that prevent the maximum utilization of their potential even though the advent of digital technology has paved the way for highlighting cultural artifacts. For example, several digital collections may focus on the display of static material, whereas there is a problem with interactivity and three-dimensional applications in terms of accessibility, interoperability, and scientific fidelity

of representations (Trocchianesi and Bollini 2023).

Moreover, although virtual reality, augmented reality, and interactive dashboards are being utilized, the usability aspect of such an application cannot be guaranteed due to a lack of standardization in the field (Bekele et al. 2018). Another issue that prevents the documentation of the effectiveness of such an application is that user interaction with artifacts has not been systematically evaluated yet (Damala et al. 2007).

In summary, despite the opportunities created by visualization and interactivity technology, there is still a gap in providing comprehensive and scientifically supported representation of the cultural artifact, an aspect that will be addressed in this paper with a conceptual system that combines interactivity, visualization, UX, and interaction for digital artifacts.

Theoretical Foundations of Research Questions

Visualization Interpretation of Culture

Visualization can be a means of cognition, which will allow analyzing and interpreting complex structures of data (Munzner 2009, pp. 921-928).

The digital representation allows highlighting such aspects of the object that may not be noticed during a live visit, for example, embossments, texture, intricate ornaments, etc., thereby contributing to interpretation (Remondino et al. 2014).

On the other hand, visualization makes it possible to integrate objects into their original cultural environment, thereby making each artifact acquire particular significance (Sylaïou et al. 2009, pp. 520-528).

Web-Based Cultural Platform Effectiveness

Web-based platforms have become key means of displaying cultural collections since they can be used by many people at once without any specialized hardware (Marty, 2008).

With respect to the collection of items found in monastery sacristies, it would be possible to create a webpage with all the required data, including artifacts, historical background, and the context, so that a user can see their place in the monastic setting (Sylaïou et al. 2009, pp. 520-528).

User engagement and visual storytelling

Visual storytelling serves as an effective medium through which culture-related data can be communicated since it merges images, texts, and interactivity within a narrative framework (Champion, 2015).

For ecclesiastical objects, whose form and symbolism are intertwined, storytelling provides an opportunity for the user to gain insight regarding their cultural and religious significance.

Studies indicate that users who adhere to a narrative pattern when interacting with culture-based online platforms exhibit greater retention of facts and comprehension of object interrelationships (Damala et al. 2008).

Physical Cultural Experience Versus Digital

Cultural objects can be promoted through digital means with considerable benefits, including wide accessibility, repeatable exposure, and improvement in educational usage, increasing how people and students engage with cultural heritage (Chassagne et al. 2011).

On the other hand, digital visit cannot entirely substitute the physical presence at the historical site since there is no presence of the material aspect of the object and the monastic aura of the place.

Digital museums use technology to extend the physical museum visit through different ways of accessing and interpreting collections (Parry, 2007).

The above theoretical analysis reveals an important research void which forms the basis of the following research question: In what ways could a systematic digital platform utilize trustworthy cultural data and innovative technologies (such as Blockchain technology) to ensure preservation of Byzantine heritage?

Cultural Background: Vlatadon Monastery

One of the most famous monastic complexes belonging to the Byzantine era is the Vlatadon Monastery, established in the fourteenth century in Thessaloniki. This monastery has a sacristy with many precious relics of great importance in terms of history and art. The relics show the ecclesiastical art and traditions of the era, which makes them unique resources for researching the Byzantine culture (Mango, 1972).

While it is obvious that there is much importance to the items housed at the monastery, it

is also clear that people's presence in person is restricted because of the peculiarities of the monastery as well as the protective measures taken regarding its items. Thus, it becomes necessary to apply modern methods of visualization, documentation, and interactive communication. At this point, this paper examines the opportunities of promoting the sacristy of Vlatadon Monastery via the use of the latest technologies of 3D modeling and interactive applications.

2. Methodology

Research Design

In this research paper, a Design Science Research (DSR) methodology is used with the goal of designing a conceptual framework for digital systems representing cultural heritage. This research is of an exploratory type, and it is aimed at developing a conceptual framework that will be built based on interactive visualization, metadata management, and blockchain technologies.

This work does not include the implementation of any systems but rather the design and structuring of a conceptual digital platform.

Proposed Evaluation Framework

The following list of evaluation criteria may be suggested for future empirical study of the system:

- UX – to evaluate the usability and interactivity of the environment
- Perceived authenticity – to measure user confidence with blockchain-verified virtual artifacts
- Semantic comparison – comparing traditional digital museum platforms and the proposed system
- Theoretical evaluation – theoretical validation provided by specialists in cultural heritage studies

As the system proposed here has not been developed yet, the above approach can only be considered as conceptual for further empirical investigation.

Conceptual framework comparison

Additionally, a comparison in terms of ideas between the integration system being proposed and the existing digital museums is suggested,

with the focus on dimensions such as interaction, authenticity, and accessibility.

The existing digital platforms usually have a static presentation of content and low interactivity, while the proposed platform stresses dynamic visualization, structured data, and authenticity through block-chain technology.

Objective and Scope of the Study

The primary goal of this research is to digitally promote the artifacts and the cultural heritage associated with the Monastery of Vlatadon, which is a monastery complex of considerable historical and Byzantine importance located in Thessaloniki.

The purpose of this study is to help establish the foundations for developing an interactive web-based portal that will enable people to access the information available at the Monastery without physically visiting it.

The platform is conceptually organized around three main axes:

1. The Temple and Its Activities –presentation of the architectural place and its functions, as well as cultural events
2. The Sacristy - a digital museum that contains valuable objects like sacred vessels, icons, and Byzantine objects
3. The Foundation for Patristic Studies - presentation of cultural and educational events, like lectures and conferences.

In this stage, emphasis will be placed on selected items in the sacristy, taking into consideration the following factors:

- Significance
- Venue
- Availability for digitization

Through this process, it is possible to formulate a theoretical model that can be further expanded in subsequent implementations.

Data Collection and Information Sources

The data used in this study were gathered using secondary sources such as scientific literature, cultural heritage websites, and online databases.

This research entailed analyzing and synthesizing various pieces of information about the Monastery of Vlatadon. The results show that the available information is scattered among various

sources and does not exist in a common digital space.

This statement highlights the requirement to develop an integrated digital platform that brings together cultural information and presents them in an orderly manner.



Fig. 1. *Monastery of Vlatadon in Thessaloniki, Greece.*



Fig. 2. *West Entry of Monastery of Vlatadon in Thessaloniki, Greece.*

Therefore, the study is founded upon the comparison and analysis of data provided by various online resources. While providing useful information regarding the history and functions of the Monastery, the level of completeness and accuracy of this data is not necessarily known.

This problem points to the necessity of developing a certain digital framework that would help collect and organize data within a single resource.

Moreover, the development of a digital framework may be helpful in establishing a connection between physical cultural and digital spaces.

Research questions

This study will focus on the following research questions:

1. How effective is the interactive three-dimensional visualization tool at improving understanding of Byzantine cultural heritage over simple digital representation?
2. What effect does metadata have on accessibility and navigation efficiency in digital cultural heritage platforms?
3. How does the use of the block-chain system impact authenticity and credibility in digital museums?
4. In what ways are online cultural heritage platforms limited when facilitating large-scale interactivity and immersive museum experiences?

This will allow for the design of a system framework that integrates visualization, meta data, and blockchain, thus filling the gap that was identified during the literature review.

3. System Architecture Concept and Proposed Design for Cultural Content

A digital platform for the promotion of cultural content will need to be developed using appropriate technologies to support flexibility, security, and scope for expansion. While such a platform will need to be functional and easy for users, it will also have scope to grow and include technologies such as blockchain. Block chain technology has been suggested as one way in which authenticity, data integrity, traceability of digital cultural content, and long-term preservation can be supported along with 3D objects.

However, its implementation in cultural heritage systems remains largely experimental and requires further empirical validation.

Platform selection

There are two options when developing the above proposed platform; one can either opt to develop the custom software program or use content management system (CMS). While custom developed software will offer maximum control on the architecture and functionality of the software, it

will take longer to develop and will also need technical expertise for maintenance.

On the other hand, CMSs provide a much more flexible and practical framework for creating cultural and educational websites. One such solution, which has found immense popularity around the globe, is WordPress. It provides an easy-to-manage content framework along with community support and many plugins that can be incorporated into the website.

In view of this, it can be stated that WordPress would be an ideal option for building the platform where the artifacts of the Vlatadon Monastery will be presented. This platform allows users to quickly organize the content and integrate high-quality media files while making the website easy to maintain in the future. Moreover, the popularity of the platform could guarantee support and regular upgrades, which are essential for any cultural application that needs to remain active for many years. (Iqbal et al. 2020, pp 1214-1219)

The proposed architecture remains a conceptual model and is intended as a foundation for future prototype development and empirical testing.

Metadata Management

Metadata management will be crucial for organization, searchability and certification of cultural material. Every digital object will be accompanied by data like its name, author, creation date, location, background, and nature.

The standardization of logging will enable:

- Searching and filtering items by users.
- The incorporation of the information into the block chain for validation (Fernandez-Carames et al. 2019).
- The future possibility of integration with other digital archives or educational platforms.

Workflow for End-to-End Digital Heritage Digitization and Verification Process

To demonstrate the design of the suggested system, we present a conceptual workflow of the digital platform. The workflow covers all the main steps involved in digitizing an artifact, processing its metadata, verifying provenance, and visualizing.

The first step involves digitizing cultural objects, after which the metadata is extracted and structured semantically. Each digital object is assigned to a cryptographic hash that is registered on the blockchain.

The digital assets will be stored in either centralized or decentralized repositories and accessed through the interface. The users can interact with the information using visualization tools; meanwhile, any changes will create a new authentication record.

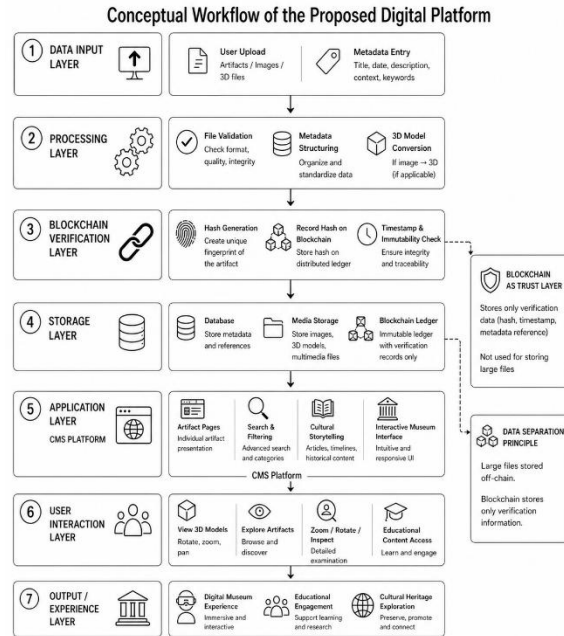


Fig. 3. Architectural Design and Process Flow of the Proposed Digital Heritage System

Blockchain for authenticity certification

In the proposed architecture, the use of blockchain is seen to integrate technology for authentication and integrity within the digital cultural heritage platform, enabling users to upload artifacts that have provenance validated.

If a user uploads a digital object, the system captures its metadata information, such as title, creator, creation date, description, and cultural significance, and stores it in a database. Concurrently, the content of the uploaded file is converted into a cryptographic hash, acting as the unique digital signature of the object.

The hash is then recorded in a blockchain-based system, serving as an immutable record for authenticating the integrity of the digital object (Nakamoto, 2008; Fernandez-Carames et al. 2019). The content of the file is saved in the database of the platform, whereas the blockchain holds the validation information without storing the actual content.

If the verification process is successful, the artifact will be available for visualizing and interacting within the platform.

Whenever there is any further change made to the digital object, it generates a new hash that gets added to the blockchain as another transaction. Thus, it becomes possible to create a verifiable chain of history, thereby allowing you to track all changes throughout the timeline.

The system is built on a principle of separation between data storage and data integrity verification, wherein blockchain serves as a trust layer, not a data storage layer.

The implementation of blockchain technology might guarantee transparency, security, and reliability, thus allowing users to submit material with confidence and enabling administrators to thoroughly oversee the process, following the concept of decentralized and unalterable record-keeping (Fernandez-Carames et al. 2019).

Support for 3D Content

The possibility to transform artifacts into 3D models would be an essential factor in accentuating cultural content. Applications and websites that support 3D cultural heritage models allow for the creation of interactive exhibits and provide opportunities for exploring objects from multiple perspectives, thereby increasing engagement with digital content. A recent study examining the Sketchfab "Cultural Heritage & History" ecosystem emphasizes the increased presence of massive collections of interactive 3D heritage models in web-based environments and their role in promoting public engagement with cultural artifacts. (Pepe et al. 2026, p. 36)

Prospects and platform design

The proposed platform shall contain the following characteristics: self-managing content creation by users, use of 3D modeling, and authentication using block-chain. Furthermore, peer-to-peer process management is also included in the proposal to increase flexibility in terms of process management.

In future, the idea is to develop a platform, which shall have WordPress, blockchain, and 3D integrated together. This would lead to a very durable and sustainable digital archive of cultural data that would be educational as well.

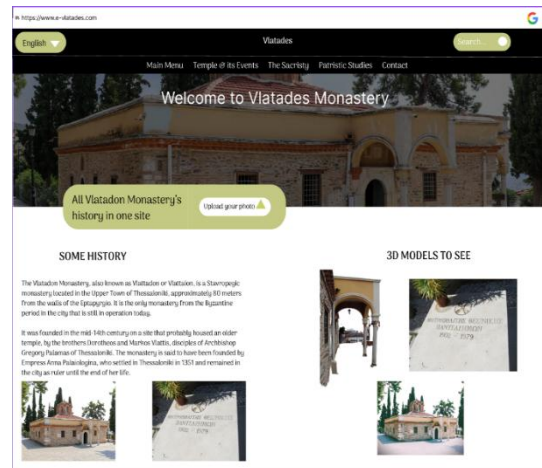


Fig.4. Potential design of platform

4. Blockchain Technologies and Cultural Heritage: A Future Research Perspective

Blockchain Technology as an Emerging Data Management Platform for Cultural Heritage Applications

Blockchain technology has been recognized over the past few years as a decentralized data management platform which ensures the integrity, reliability, and traceability of data. While primarily used within financial contexts, their application has recently expanded to include other areas like digital cultural heritage.

In an online environment that uses a WordPress-based platform, incorporating blockchain technology does not entail substituting the current system. Rather, it involves augmenting the current system. It is worth mentioning that blockchain can be used as a tool for verifying digital assets by proving the provenance and the authenticity of the asset. (Fernandez-Carames et al. 2019)

Additionally, it records any changes made to the asset. This becomes important when dealing with Byzantine and ecclesiastical artifacts whose value depends on the provenance and the authenticity of the artifact.

Digital Museums with Blockchain Technology vs. Traditional Museum Platforms

Unlike traditional digital museums, which serve as mere platforms for showcasing contents, when blockchain technology is incorporated into a museum platform, it creates an entirely new dimension in terms of unique features. One of such features is the ability to create a reliable digital repository for cultural memories, where all artifacts have verified meta data.

In terms of creating a museum or monastic sacristy of the Byzantine style, such as in the case of the Vlatadon Monastery, this has two implications. First, it creates a situation in which there is better documentation and trust from a scientific perspective. Second, it creates an environment in which the digital object is not only a replica, but an actual repository of culturally certifiable information.

At a more general level, this means that the digital museum becomes something more than a presentation platform, as it becomes a cultural management and preservation center (Fernández-Caramés et al. 2019).

The inclusion of blockchain in cultural heritage management is still in the experimental stages due to various reasons.

Based on the preceding information, the following research question has been proposed:

- How would embedding blockchain technology in a web-based WordPress application affect the veracity, authenticity, and longevity of cultural heritage of a digital Byzantine museum in contrast to a regular digital museum?

The stated research question does not imply any practical use of technologies but only serves as a guideline for future research.

5. Discussion

The current study demonstrated the significance of digitization and management of cultural content using a web-based WordPress platform that includes metadata, 3D pictures, and blockchain technology. The purpose is to increase interaction, educational potential, and reliability of the collections, becoming the center of cultural heritage management. In consideration of the results obtained, further studies could be directed at solving the following research questions: how does blockchain integration influence user authentication and trustworthiness, how does metadata management and application of 3D pictures influence user interaction and educational potential, what difficulties appear while using peer-to-peer workflow management in regard to large collections, and what is the possibility of combining the tools used to create the model of sustainable digital Cultural Heritage Platform.

Such questions provide a theoretical framework for future studies, which highlights the need for the development of technologies aimed at providing security to cultural content in order to

ensure their protection, management, and presentation. The current study is purely conceptual and does not include any empirical or practical testing of the suggested framework. The focus of future studies should be on the development of a prototype solution based on the use of blockchain and 3D visualization technologies.

Furthermore, the study contributes to the field of digital cultural heritage by proposing a structured and integrative conceptual model that bridges visualization technologies with trust-based infrastructures. It highlights the importance of combining interactivity, accessibility, and authenticity in the design of future digital museum environments.

References

- Ashworth, G.J., Graham, B. and Tunbridge, J.E. (2007) *Pluralising pasts: Heritage, identity and place in multicultural societies*. Pluto Press.
- Bekele, M.K., Pierdicca, R., Frontoni, E., Malinverni, E.S. and Gain, J. (2018) 'A survey of augmented, virtual, and mixed reality for cultural heritage', *Journal on Computing and Cultural Heritage (JOCCH)*, 11(2), pp.1-35
- Cameron, F. (2007) 'Beyond the cult of the replicant: Museums and historical digital objects—Traditional concerns, new discourses', in Cameron, F. and Kenderdine, S. (eds.) *Theorizing digital cultural heritage: A critical discourse*. MIT Press, pp. 49–75
- Casino, F., Dasaklis, T.K. and Patsakis, C. (2019) 'A systematic literature review of blockchain-based applications: Current status, classification and open issues', *Telematics and Informatics*, 36, pp. 55–81.
- Champion, E. (2015) *Critical gaming: Interactive history and cultural heritage*. Routledge.
- Chassagne, P., Trant, A. and Marty, P. (2011) 'Towards a new era for cultural heritage education: Discussing the role of ICT', *Computers in Human Behavior*, 27(4), pp. 1365–1371.
- Damala, A., Cubaud, P., Bationo, A., Houlier, P. and Marchal, I. (2008) 'Bridging the gap between the digital and the physical: Design and evaluation of a mobile augmented reality guide for the museum visit', in *Proceedings of DIMEA 2008*, pp. 120–127. ACM.
- Damala, A., Houlier, P. and Marchal, I. (2007) 'Merging augmented reality based features in mobile multimedia museum guides', in *Anticipating the Future of the Cultural Past, CIPA Conference 2007*, Athens, Greece, pp. 259–264.

- Drucker, J. (2014) *Graphesis: Visual forms of knowledge production*. Harvard University Press.
- Fernández-Caramés, T.M. and Fraga-Lamas, P. (2019) ‘A review on blockchain for Industry 4.0’, *IEEE Access*, 7, pp. 45201–45218.
- Forte, M. and Siliotti, A. (1997) *Virtual archaeology: Re-creating ancient worlds*. H. N. Abrams.
- Hedstrom, M. (1997) ‘Digital preservation: A time bomb for digital libraries’, *Computers and the Humanities*, 31(3), pp. 189–202.
- Iqbal, M., Noman, M., Talpur, S.R., Manzoor, A. and Abid, M.M. (2020) ‘WordPress vs Drupal vs Joomla: A comparative study’, *ICTACT Journal on Management Studies*, 6(2), pp. 1214–1219.
- Mango, C. (1972) *The art of the Byzantine Empire 312–1453*. Prentice-Hall
- Marcus, A. (2002) ‘User interface design, culture, and the future’, *Interactions*, 9(4), pp. 22–32.
- Marty, P.F. (2008) ‘Museum websites and museum visitors: Before and after the museum visit’, *Museum Management and Curatorship*, 23(1), pp. 51–64.
- Munzner, T. (2009) ‘A nested model for visualization design’, *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 15(6), pp. 921–928.
- Nakamoto, S. (2008) *Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system*. Available at: <https://bitcoin.org/bitcoin.pdf>
- Pepe, M., Crisan, A., Maravelakis, E., et al. (2026) ‘Mapping 3D digital heritage at scale’, *Informatics*, 13(3), p. 36.
- PLAKLE (2021) *Monastery of the Vlatades, West Entry* [Photograph]. Wikipedia. Available at: https://el.wikipedia.org/wiki/Μονή_Βλατάδων
- Remondino, F. and Campana, S. (eds.) (2014) *3D recording and modelling in archaeology and cultural heritage*. Archaeopress.
- Stolbovsky (2020) *Monastery of the Vlatades 09* [Photograph]. Wikipedia. Available at: https://el.wikipedia.org/wiki/Μονή_Βλατάδων
- Sylaiou, S., Liarokapis, F., Kotsakis, K. and Patias, P. (2009) ‘Virtual museums: A survey’, *Journal of Cultural Heritage*, 10(4), pp. 520–528.
- Trocchianesi, R. and Bollini, L. (2023) *Design, digital humanities, and information visualization*. MDPI.
- Vryzas, K. (2005) *Communication technologies and the development of human society*. Vannias.
- Windhager, F., Federico, P., Schreder, G., Glinka, K., Dork, M., Miksch, S. and Mayr, E. (2019) ‘Visualization of cultural heritage collection data’, *IEEE Transactions on Visualization and Computer Graphics*, 25(6), pp. 2311–2330.
- Zhang, Y. (2025) ‘Research on digital display of ancient books and cultural relics’, *Communications in Humanities Research*, 71(1), pp. 84–94.

Nikolaos Souliotis, PhD Candidate
Aristotle University of Thessaloniki

e-mail: nvsoulis@csd.auth.gr

Dionysios Politis, Assistant Professor
Aristotle University of Thessaloniki

Email: dpolitis@csd.auth.gr



АКТУАЛНИ КАЗУСИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНАТА ПРАКТИКА НА ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС

Дичо Стратиев, Добромир Йорданов, Георги Георгиев, Ивелина Шишкова

CURRENT CASES IN THE OIL REFINING PRACTICE OF LUKOIL NEFTOCHIM BURGAS

Dicho Stratiev, Dobromir Yordanov, Georgi Georgiev, Ivelina Shishkova

ABSTRACT: This study summarizes the experience of the LUKOIL Neftochim Burgas (LNB) refinery, with the response to the challenges it faces after the Russian Export Blend (REB) oil was excluded from December 2023, the characteristics of which were used to design the technological installations at the oil refinery. Until December 2023, the oil blend processed at LNB contained between 70 and 100% REB, and the rest consisted of 17 different types of oil. Since December 2023, 29 different oils have been processed, but the balancing influence of REB with a content of 70% and above, which would smooth out the fluctuations caused by the different characteristics of the alternative types of oil, is no longer present. In this transition to processing a variety of oil mixtures, various phenomena are observed, such as linearity and nonlinearity in mixing, as nonlinearity can be both positive and negative in the yields of individual fractions in the process of atmospheric and vacuum distillation of oil, undescribed so far in world practice. Additionally, a phenomenon associated with high acidity of technological condensates in AVR installations is observed when processing certain types of oil with an acid number below 0.5 mg KOH/g. Variations in the cetane characteristics of diesel fuel and cetane improver consumption were also recorded, resulting from fluctuations in the quality of the 29 types of oil being processed.

Key words: crude oil blend, cetane number, corrosion process, TAN

Актуалност

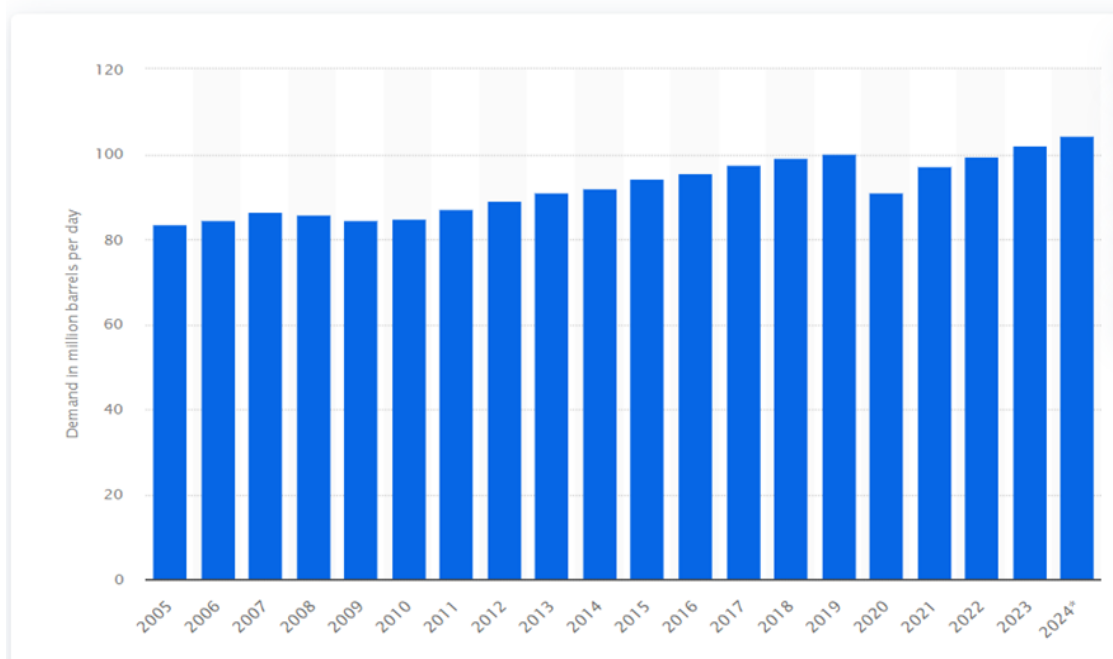
Нефтът и получените от него горива, според данни на (Energy Institute, 2024) задоволява 31,6% от енергийните потребности на съвременното човечество и се очаква този негов дял да остане непроменен през близките няколко десетилетия (World Oil Outlook, 2023).

Течното агрегатно състояние на нефта и нефтените горива позволяват лесно да се съхраняват и транспортират в концентрирана форма на химическа енергия. Ферари (Ferrari,

А., 2024) правилно твърди, че петролът остава незаменима част от глобалния енергиен микс и като удобни, ефикасни и енергийно плътни ресурси, природният газ и петролът просто са несравними с никоя от наличните в момента алтернативи.

Въпреки многобройните прогнози в миналото, че производството и консумацията на петрол и петролни продукти може да достигне пик в началото на века, сега с увеличаването на населението и търсенето, производството на петрол достигна рекордните 102,9 милиарда барела на ден през април 2024 г.

(in million barrels per day)



Фиг. 1. Търсене на суров петрол в световен мащаб 2005-2024 г. (IEA, Statista 2024)

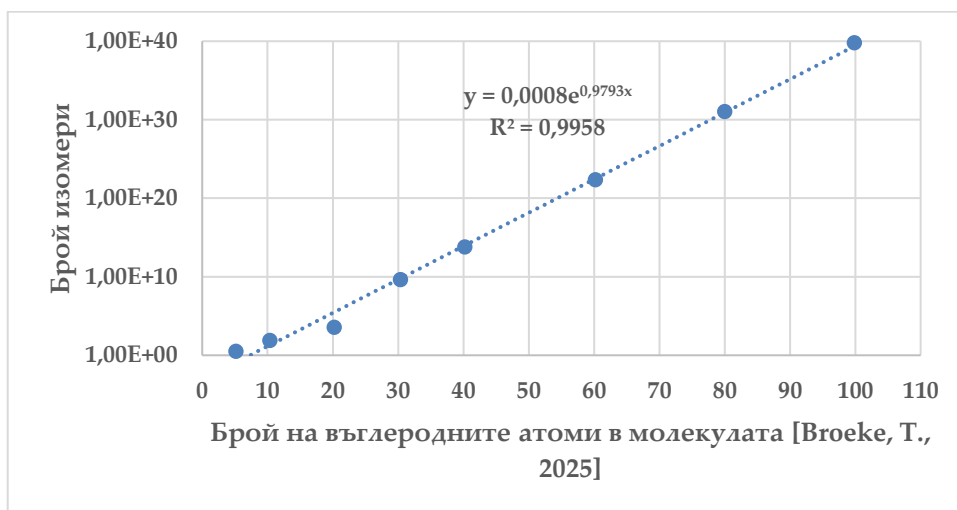
Предизвикателства

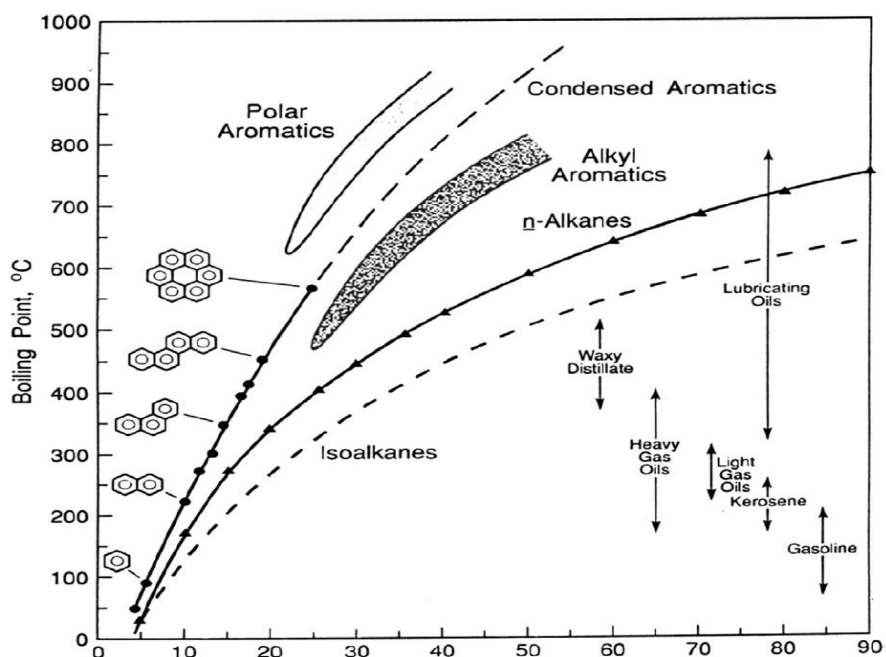
Петролът е изключително сложна смес, съдържаща въглеводородни компоненти, имащи между два и около 120 въглеродни атома в молекулите си. Броят на потенциалните органични съединения с такъв широк диапазон на въглеродните числа е изчислен на 10^{60} (Broeke, T., 2025).

Огромното разнообразие от състави на различните видове нефт прави изследванията в

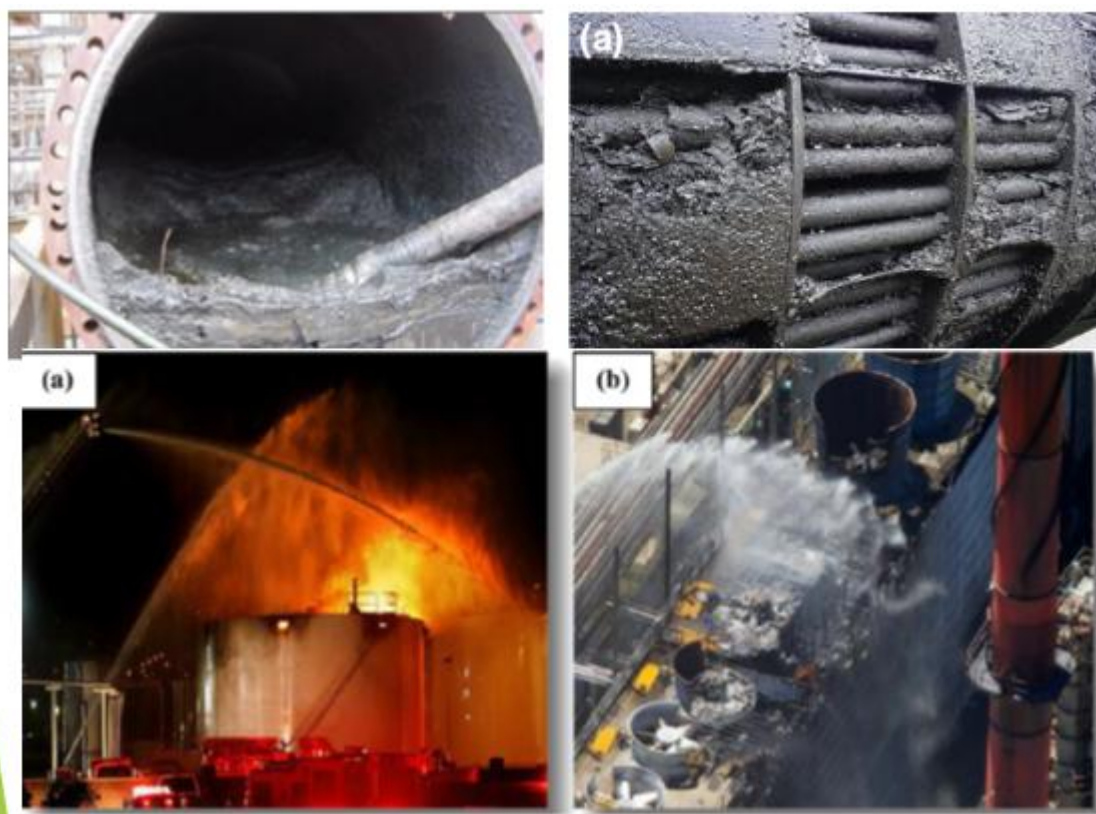
областта на химията и технологията на нефта изключително сложна и трудна задача.

Ето защо правилният избор на подходящ нефт за преработване в Бургаската рафинерия е изключително сложен процес, имайки предвид, че тя е проектирана за преработване на нефт Руска Експортна Смес, който принадлежи към групата на средните средно сернисти типове нефт.





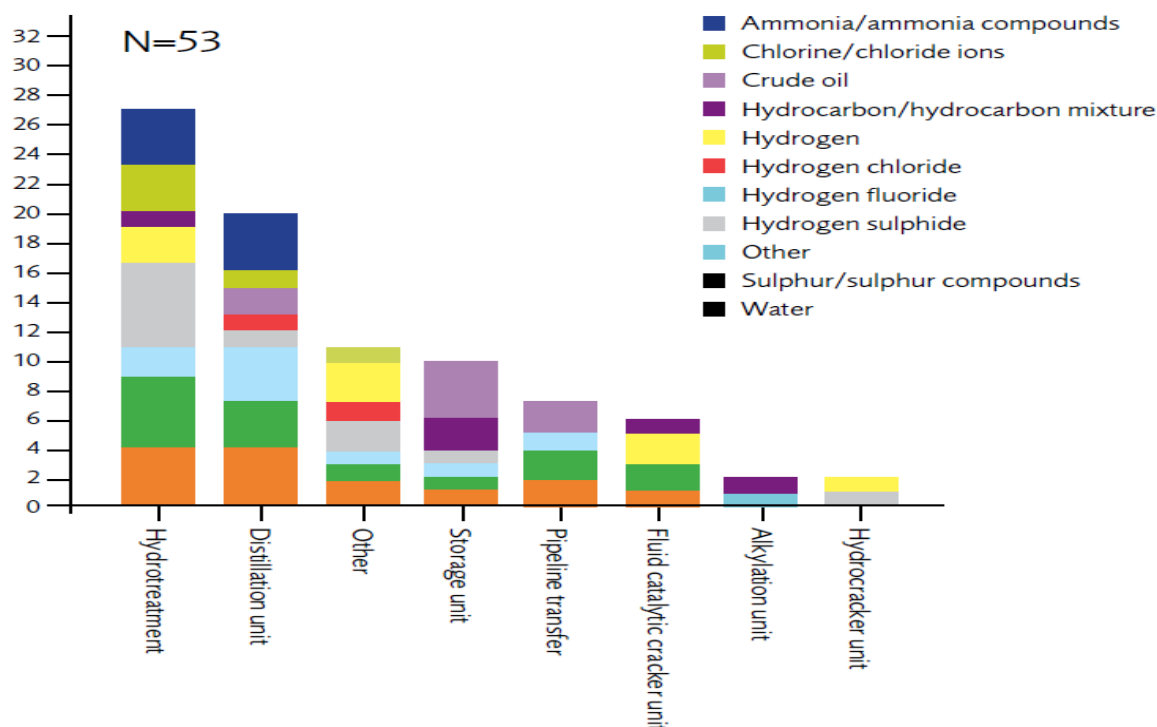
Фиг. 2. Връзка между броя на въглеродните атоми и точката на кипене на различните въглеводороди и техните полярни производни, открити в суровия петрол (Ramirez-Corredores, M., 2015).



Фиг. 3. Инциденти и аварии, породени от избора на неподходящ тип нефт или нефтена смес за преработване: горна част - силно замърсяване в оборудването на инсталация за дестилация на суров нефт (Collins T., 2012); долна част – примери за аварии в някои рафинерии, причинени от корозионни повреди: а – Рафинерия „Голдън Игъл“, b – Рафинерия „Ричмънд“ (Moubaraki A., 2021).

Корозията представлява особено значим риск за рафинериите, особено когато се преработват типове нефт и нефтени смеси, различаващи се от тези, за които са проектирани нефтопреработвателните инсталации. Данните,

посочени на фигурата по-горе обобщават 100 случая на инциденти, породени от корозия в Европейски рафинерии [Maureen H., 2015].



Фиг. 4. Corrosion-related accidents in petroleum refineries (Maureen H., 2015).

Въз основа на анализите на 1500 вида нефт от цялото земно кълбо е установено, че свойствата на това земно масло варират в изключително широки граници. Те са толкова широки, че за някои от типовете нефт следайки правилото “Like dissolves like” (Подобни се разтварят в подобни) при смесване се оказва, че не се разтварят един в друг, което води до много сериозни проблеми при преработване на такива

несъвместими сортове нефт (Shishkova, I.; Stratiev, D.; et al., 2022). Най-известните референции за цените на суровия петрол са Brent (Северно море) и West Texas Intermediate (WTI), но се търгуват над 150 вида суров петрол (Petroleum refining and insurance Part I., 2016).

Таблица 1. Характеристики на различните типове нефт.

Characteristics	minimum	maximum
Density at 15°C (g/cm3)	0.746	1.119
Viscosity at 40°C	0.54	106
Pour point (°C)	-40	63
Carbon (%wt.)	83	87
Hydrogen (%wt.)	10	14
Sulphur (Total) (% wt)	0.05	9
Nitrogen (Total) (% wt)	0.05	3

Oxygen(Total) (% wt)	0.05	1.5
Nickel (ppm wt)	0	237
Vanadium (ppm wt)	0	1200
TAN, mgKOH/100g	< 0.01	5.05
Molecular weight, g/mol	117	652
TBP wide fraction yields, wt. %		
30-100°C (Light naphtha; C ₅ -C ₇)	0	27.4
100-180°C (Heavy naphtha; C ₇ -C ₁₀)	0	62.4
180-240°C (Kerosene; C ₁₁ -C ₁₄)	0	62.6
240-360°C (Diesel; C ₁₅ -C ₂₂)	0	99.7
360-540°C (vacuum gas oil; C ₂₃ -C ₄₆)	0	87.2
> 540°C (vacuum residue; > C ₄₆)	0	68.2
Group hydrocarbon composition of crude oil		
Saturates (% wt)	4	92
Aromatics, (% wt)	3.4	59.6
Resins (% wt)	0	62.6
C ₇ -asphaltenes, wt. %	0	43

Смесването, транспортирането и преработването на нефт и нефтени деривати, които са несъвместими води до образуването на седименти, които се отлагат върху вътрешните

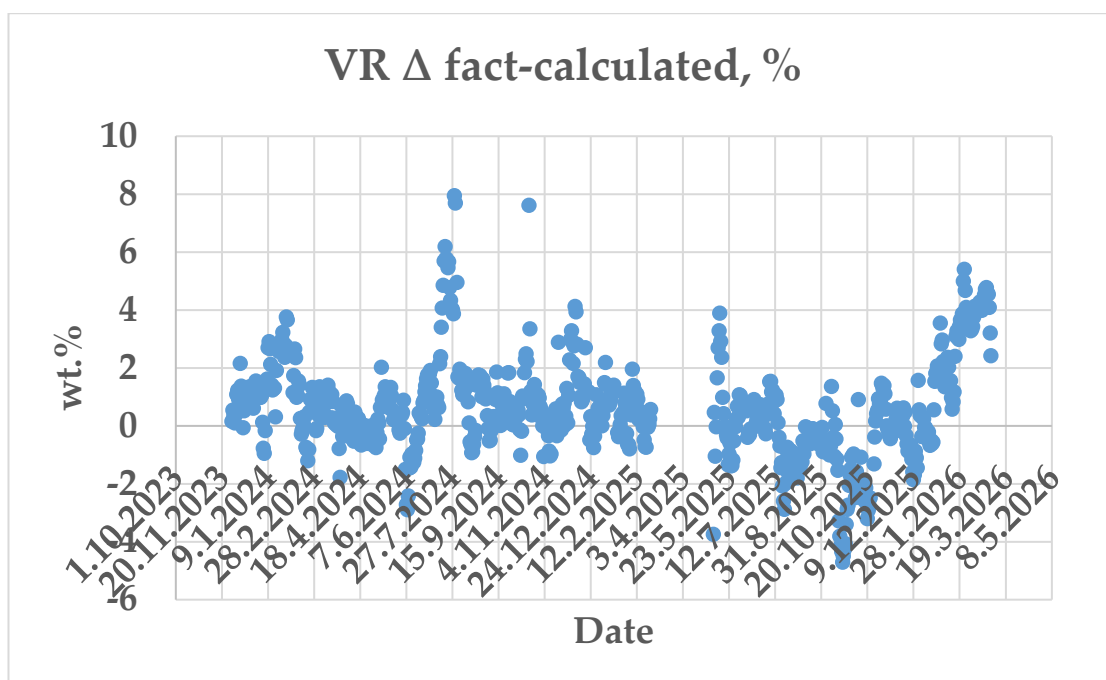
стени на оборудването и възпрепятстват неговата по-нататъшно използване, докато не се почисти.



На картината е показан как изглежда нефтопровод, който е транспортирал нефт и нефтопродукти, които са били несъвместими в САЩ. Нефтопроводът е бил собственост на втората по големина нефтена компания в света Shell. Участък от 120 км е бил забит с продукта, показан на фигурата, в резултат на което три месеца този тръбопровод е бил неизползваем, нанасяйки огромни икономически

загуби на компанията Shell (Frans van den Berg, 2024).

Нефтопреработването представлява пресечна точка на бизнес, наука и технология и правилното съчетаване на тези три компонента определя жизнеспособността на всяка петролна рафинерия. Преработването на различни типове нефт се оказва, че се подчинява на линейни и нелинейни зависимости.



Фиг. 5. Разлика между фактическия добив на гудрон и този, изчислен по линейно смесващо правило.

Данните на фигурата показват както съответствие, така и положително и отрицателно отличие от правилото на линейно смесване. Това означава, че някои нефтени смеси се подчиняват на линейното поведение, докато други не.

Преработването на смеси от различни типове нефт се оказва, че се подчинява на линейни и нелинейни зависимости (ИТК данни) :

Таблица 2. Данни за ИТК за смеси на различни типове нефт (Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; et al., 2023).

Нефтени фракции	Iranian Crude Oil (IHCO)	Sirtica (Lybia)	IHCO:SIRT ICA=1:1 факт	IHCO:SIRT ICA=1:1 изчислен	IHCO:SIRT ICA=1:2 факт	IHCO:SIRT ICA=1:2 изчислен	IHCO:SIRT ICA=2:1 факт	IHCO:SIRT ICA=2:1 изчислен
ИВР-100°C	8.2	14.7	8.4	11.4	7.9	12.5	8.1	10.4
100-180°C	12.2	17.2	11.6	14.7	11.1	15.5	11.64	13.8
180-240°C	9.3	10.6	9.0	10.0	9.2	10.2	9.25	9.8
240-360°C	19.0	21.5	20.2	20.3	20.3	20.7	20.06	19.9
ИВР-360°C	48.8	64.0	49.2	56.4	48.5	58.9	49.05	53.8
360-534°C	25.4	21.7	26.3	23.6	27.2	23.0	26.15	24.2
>534°C	25.8	14.3	24.5	20.0	24.3	18.1	24.8	22.0

Смесите на нефтовете Iranian Heavy и Sirtica показват отличие от линейното правило на смесване при ИТК дестилацията на нефт

(ASTM D-2892 и ASTM D-5236) (Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; et al., 2023).

Таблица 2. Данни по ASTM D 86 за смеси на различни типове нефт (Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; et al., 2023).

ASTM D 86, vol. %	Iranian Crude Oil (IHCO)	Sirtica (Lybia)	IHCO:SIR TICA=1:1 факт	IHCO:SIR TICA=1:1 изчислен	IHCO:SIR TICA=1:2 факт	IHCO:SIR TICA=1:2 изчислен	IHCO:SIR TICA=2:1 факт	IHCO:SIR TICA=2:1 изчислен
IBP, °C	46.0	40.0	43.0				47	
up to 62 °C distilled	2.0	3.0	2.0	2.5	2.0	2.7	2	2.3
up to 85 °C distilled	5.0	9.0	4.0	7.0	5.0	7.7	5	6.3
up to 120 °C distilled	12.0	18.0	9.0	15.0	10.0	16.0	12	14.0
up to 150 °C distilled	18.0	27.0	15.0	22.5	16.0	24.0	17	21.0
up to 180 °C distilled	23.0	33.0	21.0	28.0	21.0	29.7	23	26.3
up to 200 °C distilled	26.0	39.0	24.0	32.5	24.0	34.7	26	30.3
up to 240 °C distilled	34.0	46.0	30.0	40.0	31.0	42.0	33	38.0
up to 250 °C distilled	35.0	48.0	33.0	41.5	33.0	43.7	35	39.3
up to 300 °C distilled	46.0	59.0	43.0	52.5	44.0	54.7	46	50.3

Смесите на нефтовете Iranian Heavy и Sirtica показват отличие от линейното правило на смесване и при дестилацията по Енглер (ASTM D-86).

Преработването на смеси от различни типове нефт се оказва, че се подчинява на линейни и нелинейни зависимости:

Таблица 3. Данни по ASTM D 86 за смеси на различни типове нефт-продължение.

ASTM D 86, vol. %	Kirkuk	Saharan Blend	CPC	Kirkuk 65%/SB 35% факт	Kirkuk 65%/SB 35% изчислен	Kirkuk 65%/CPC 35% факт	Kirkuk 65%/CPC 35% изчислен
150	15.4	28.9	31.7	19.9	20.1	21.5	21.1
180	20.7	36.5	40.0	26.0	26.2	28.0	27.4
200	24.2	41.5	45.5	30.0	30.3	32.3	31.7
250	33.1	54.2	59.3	40.2	40.5	43.2	42.3

Таблица 4. Данни по ASTM D 86 за смеси на различни типове нефт-продължение.

ASTM D 86, vol. %	Payara Gold	Arab Heavy	Johan Sverdrup	Unity Gold	50 % PG/50 % АН факт	50 % PG/50 % АН изчислен	50 % JS/50 % UG факт	50 % JS/50 % UG изчислен
150	15.4	28.9	31.7	19.9	8.1	10.5	13.8	10.4
180	20.7	36.5	40.0	26.0	14.6	18.6	22.4	16.8
200	24.2	41.5	45.5	30.0	22.8	27.4	31.7	23.9
250	33.1	54.2	59.3	40.2	32.7	36.4	41.4	31.7

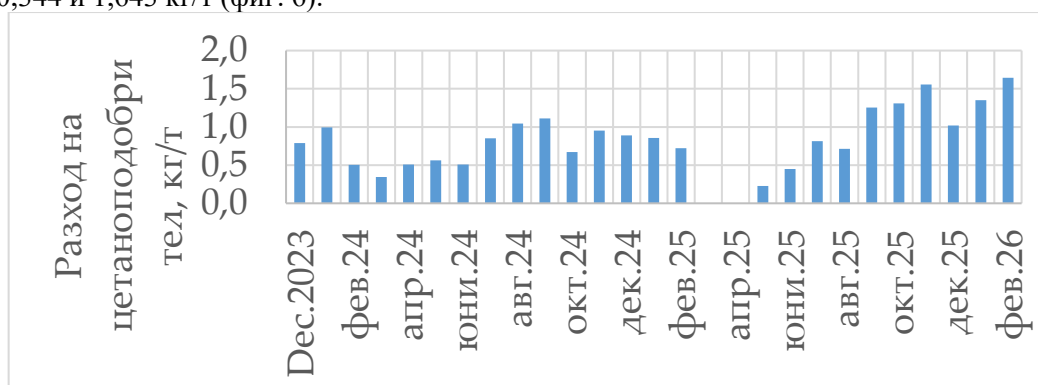
Смесите на нефтовете Kirkuk и CPC и Saharan Blend показват съгласие с правилото на линейно смесване, докато смесите на Payara Gold и Arab Heavy показват отрицателно отклонение от линейното правило на смесване, а смесите на Unity Gold и Johan Sverdrup показват положително отклонение от линейното правило на смесване.

Средно месечният разход на цетаноподобрител след прекратяване на преработване на проектния нефт за ЛНБ – Руска Експортна Смес показва вариране в широки граници, между 0,344 и 1,643 кг/т (фиг. 6).

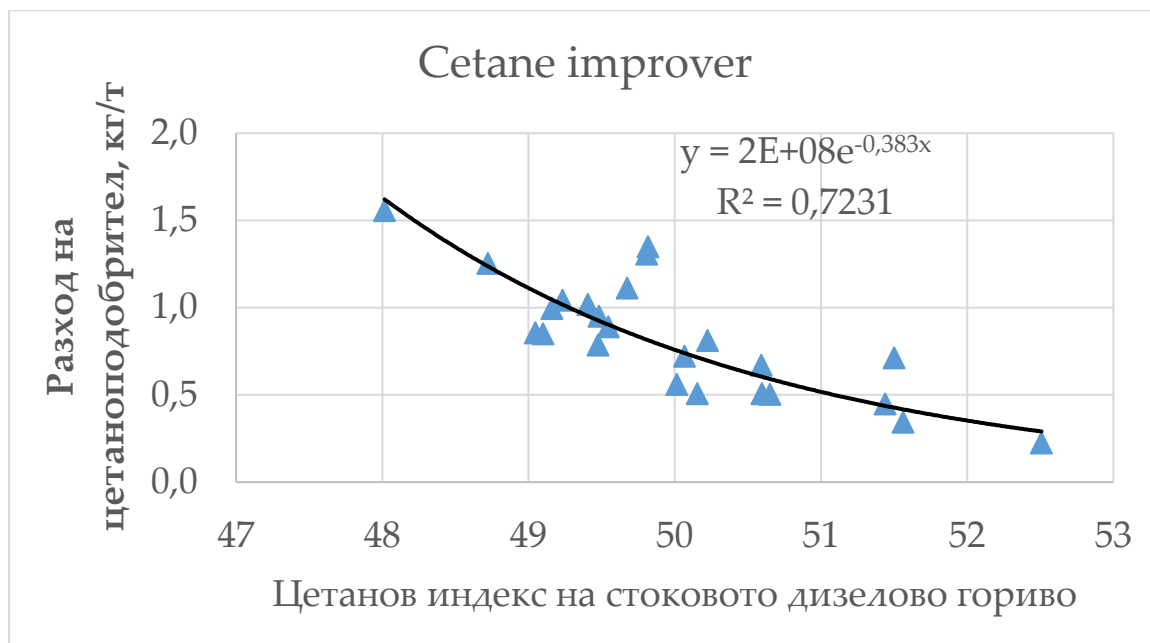
Средно месечният разход на цетаноподобрител показва силна корелационна зависимост от цетановия индекс на стокното дизелово гориво (фиг. 7).

Цетановият индекс на дизеловите фракции от 29-те типа нефтове, преработвани в рафинерията на ЛНБ варира между 41,9 и 61,2 (фиг. 8).

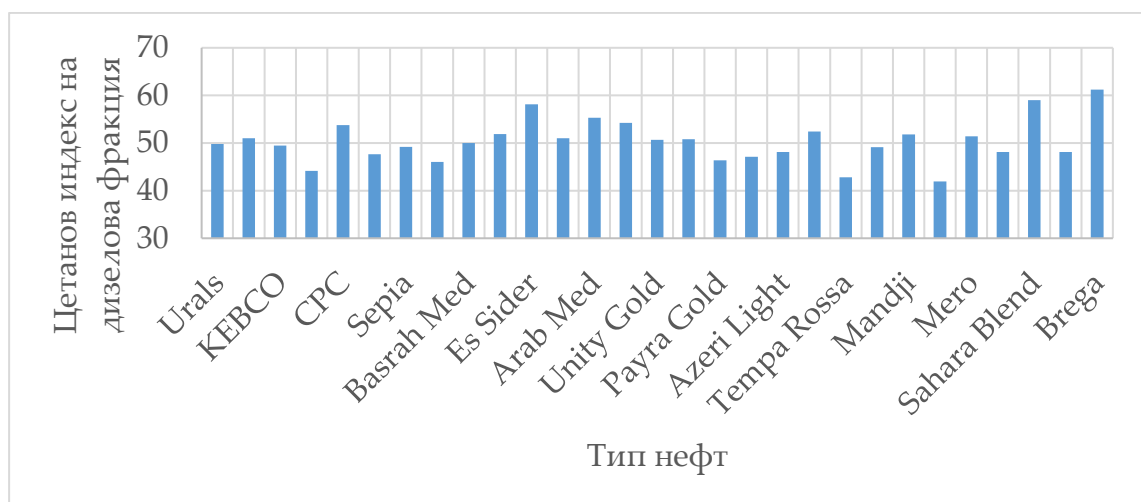
Цетановият индекс на керосиновите фракции от 29-те типа нефтове, преработвани в рафинерията на ЛНБ варира между 39,0 и 50,4 (фиг. 9).



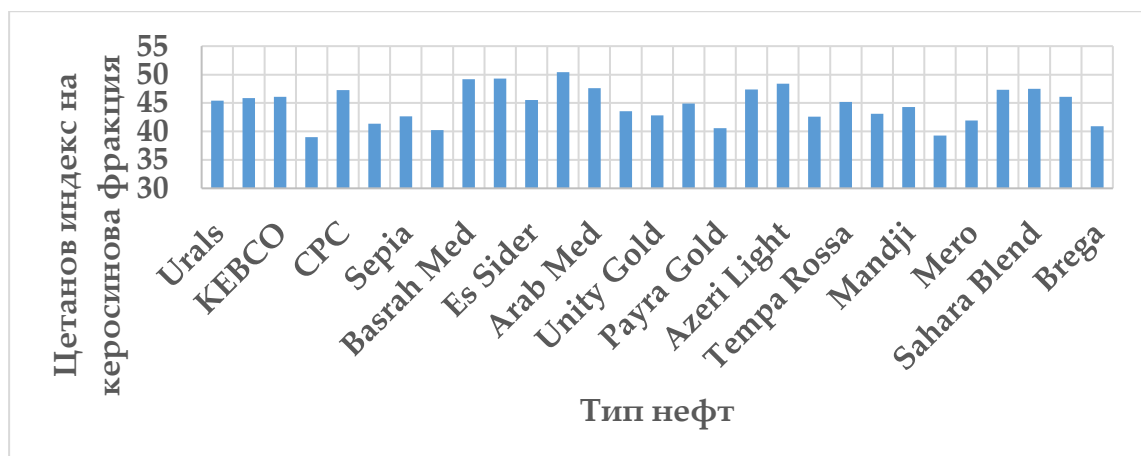
Фиг. 6. Променлив разход на цетаноподобрител при производството на дизелово гориво от 29 различни типа нефт.



Фиг. 7. Зависимост на цетановия индекс от разхода на цетаноподобрител.



Фиг. 8. Данни за цетановия индекс на дизеловата фракция в преработваните типове нефт в Лукойл Нефтохим Бургас.

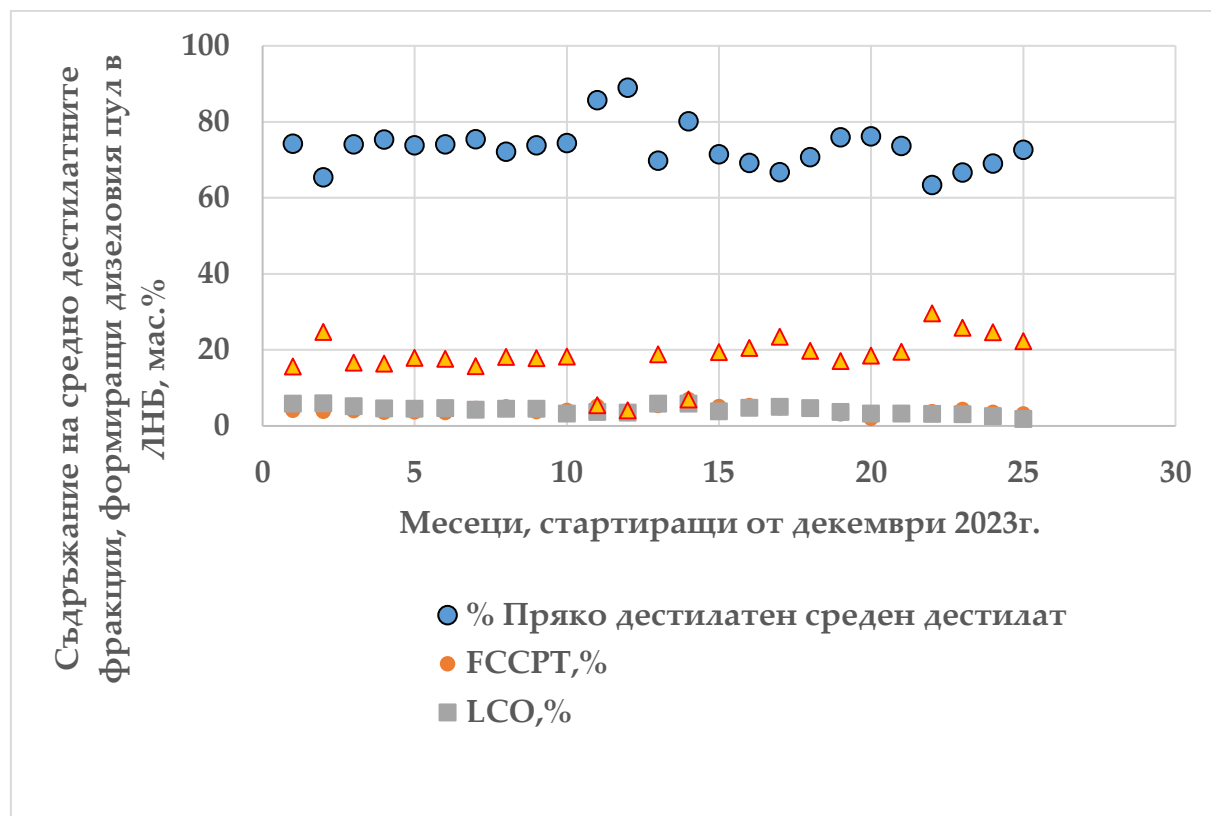


Фиг. 9. Данни за цетановия индекс на керосиновата фракция в преработваните типове нефт в Лукойл Нефтохим Бургас.

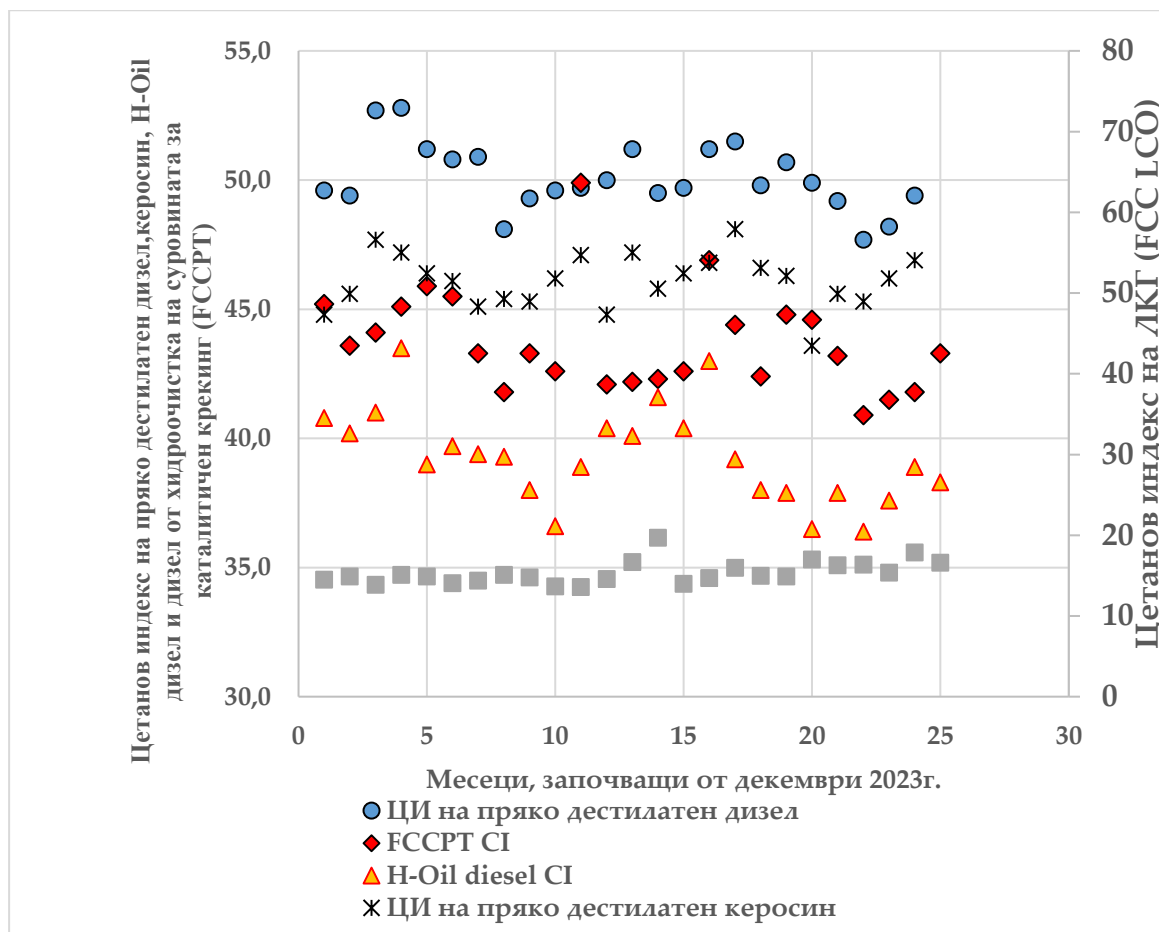
Основните компоненти, които изграждат дизеловия пул в ЛНБ са пряко дестилатни средни дестилати и дизел от Хидрокрекинг на гудрон H-Oil. Данните за дизеловия пул са представени на фиг. 10.

Най-високи са цетановите индекси на пряко дестилатните дизелови и керосиновы фракции, а най-ниски са тези на ЛКГ от ката-

литичен крекинг и на H-Oil дизела. За този набор от данни беше установено, че цетановият индекс на стоковото дизелово гориво зависи от цетановия индекс на пряко дестилатната дизелова фракция (първично ДГ) и от цетановия индекс на вторичните дизеловы фракции, съгласно изведеното регресионно уравнение, посочено по-долу (фиг. 11).



Фиг. 10. Компонентен състав на дизеловия пул.



Фиг. 11. Цетанови индекси на компонентите от дизеловия пул в Лукойл Нефтохим Бургас.

$$ЦИ_{ДГ} = 15,57 + 0,467 \times ЦИ_{\text{първично ДГ}} + 0,308 \times ЦИ_{\text{вторично ДГ}}, R = 0,82 \quad (1)$$

Цетановият индекс на Н-Ойл дизела се понижава при преработване на гудрони с висока плътност (високо съдържание на ароматни компоненти), при висока конверсия и при на-

личие на ТКГ от каталитичен крекинг в суровината за Н-Ойл (фиг. 12). Данни от негативният опит с преработването на определени типове нефт са представени на фиг. 13.



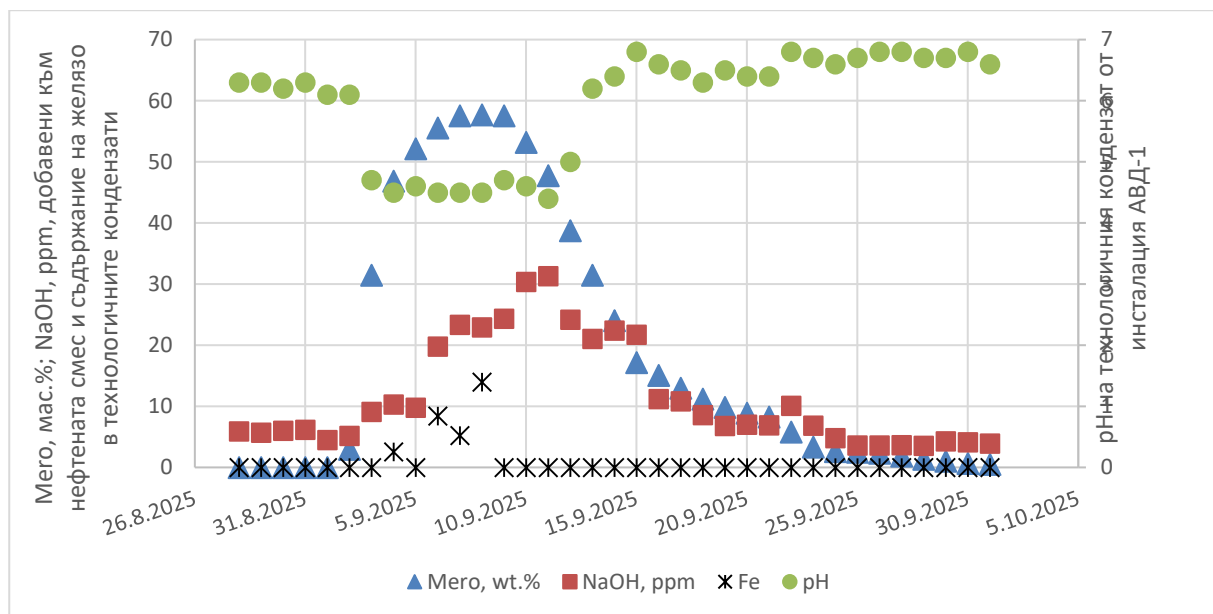
Фиг. 12. Цетанов индекс на Н-Ойл дизел като функция от качеството на суровината и конверсията в Н-Ойл.

$$HOil\ Diesel\ Cetane\ Index = 134.274 - 56.471 \times HOil\ Feed\ Density - 0.455 \times HOil\ Conversion - 91.193 \times HOil\ Feed\ HCO\ content$$

(2)

Таблица 5. Типове нефт, преработвани в Лукойл Нефтохим Бургас.

No	Crude oil	Country origin	No	Crude oil	Country origin
1	Arab Heavy	Saudi Arabia	24	KEB	Kuwait
2	Arab Light	Saudi Arabia	25	KEBCO	Kazakhstan
3	Arab Med.	Saudi Arabia	26	Kirkuk (Light)	Iraq
4	Aseng	Equatorial Guinea	27	Kirkuk_Dec. 2025-Jan.2026 (Heavy)	Iraq
5	Azeri Light	Azerbajdjan	28	Mandji	Gabon
6	Basrah H	Iraq	29	Mero_Brazil	Brazil
7	Basrah L	Iraq	30	Okwuibome	Nigeria
8	Basrah Medium	Iraq	31	Payara Gold	Guiana
9	Bonga	Nigeria	32	Prinos	Greece
10	Brega	Libya	33	RasGharib	Egypt
11	CPC	Kazakhstan	34	Rhemoura	Tunisia
12	El Bouri	Lybia	35	Sahara blend	Egypt
13	El Sharara	Lybia	36	Sepia	Brazil
14	Es Sider	Lybia	37	SGC	USA
15	Forties	UK	38	Souedieh	Siria
16	Gulf of Suez	Egypt	39	Tartaruga	Brazil
17	Helm	Netherlands	40	Tempa rossa	Ittaly
18	Imported AR_July 2024	Iraq	41	TEN_Oct.2024	Ghana
19	Iranian H	Iran	42	Ungarian cond	Hungary
20	Johan Sverdrup	Norway	43	Unity Gold	Guiana
21	Kazakh H	Kazakhstan	44	Val'Dagri	Italy
22	Kzakh/Kumkol blend	Kazakhstan	45	Vasconia	Columbia
23	KBT	Iraq	46	Western Desert	Egypt



Фиг. 13. Резултати от преработването на бразилските нефтове Mero, Sepia и Tartaruga.

Преработването на Бразилския нефт Меро (киселинно число (TAN) 0,28 mg KOH/g) в количество от около 50% доведе до недопустимо понижаване на pH на технологичните кондензати под 5,5, въпреки повишаване на разхода на NaOH над максимално препоръчаното ниво от 20 ppm. При тези ниски стойности на pH се установи и наличие на Fe йони в технологичния кондензат, което беше индикатор за корозия на оборудването. Подобно явление беше

наблюдавано и при преработване на Бразилските нефтове Sepia (TAN 0,34 mg KOH/g) и Tartaruga (TAN 0,15 mg KOH/g). Нефтът Sepia изглежда, че в най-висока степен понижава pH в сравнение с Mero и Tartaruga (Stratiev, D.; Shiskova, I.; Toteva, V.; Georgiev, G.; Dinkov, R.; Kolev, I.; Petrov, I.; Argirov, G.; Bureva, V.; Ribagin, S.; et al., 2024).

$$pH = 6.54 - 0.047 \times Mero(wt. \%) + 0.0272 \times NaOH(ppm) \quad R=0.926 \quad (3)$$

$$pH = 6.03 - 0.043 \times Tartaruga(wt. \%) - 0.082 \times Sepia(wt. \%) + 0.059 \times NaOH(ppm) \quad (4)$$

Суровият петрол Меро идва от басейна Santos в Бразилия, който е известен с много суровите си условия за добив. Добивът се извършва на хиляди метри под морското равнище, а резервоарът е под солен слой с дебелина няколко хиляди метра. За да се решат или смекчат някои проблеми с неорганичния котлен камък по време на добива, се съобщава, че Petrobras използва оцетна киселина или други леки органични киселини. Евентуалните съединения, образувани от оцетната киселина, може да не бъдат открити при TAN метода, който измерва свободните киселини. Тези съединения могат да бъдат разцепени при температури на пещта и да се появят в горната част на отбензинващата колона, където могат да повлияят на киселинно-алкалния баланс, намалявайки pH на технологичния воден конден-

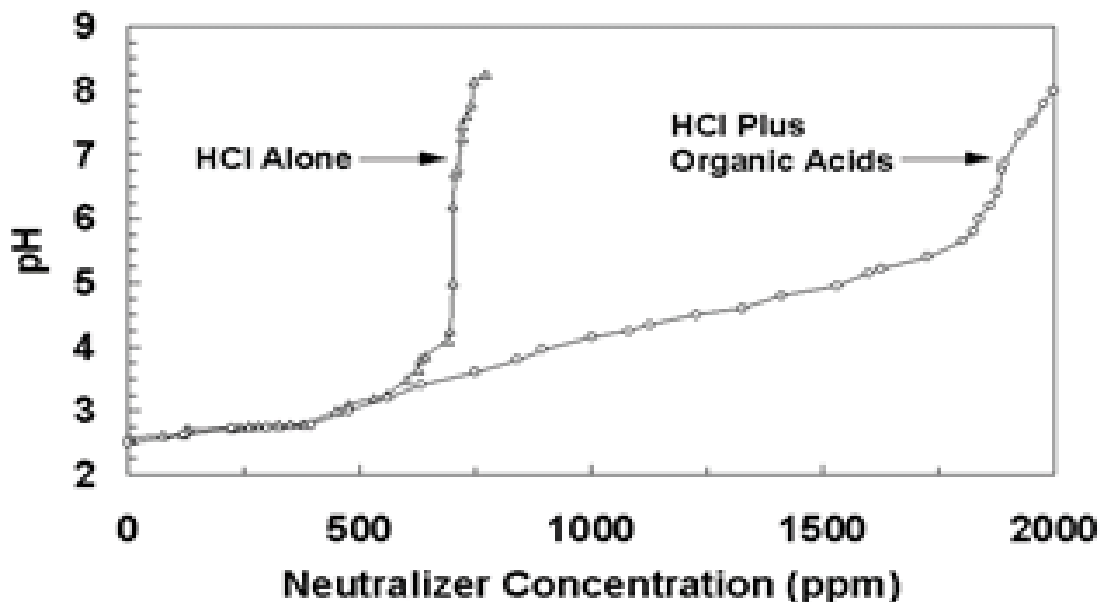
зат, увеличавайки консумацията на неутрализатор. Използвайки газова хроматография с маспектрометрия се установи наличие на оцетна киселина в леката бензинова фракция (30-110°C), получена при атмосферна дестилация на нефта, подкрепяйки казаното по-горе.

На фиг. 14 е представен пример за лабораторен тест на неутрализация със и без органични киселини в, който се отразява какво всъщност се случва в горната част на отбензинващата колона на инсталацията за атмосферна дестилация на нефта. При индустриален тест с преработване на нефт Меро до 40% от нефтената смес се установи двукратно увеличение на консумацията на неутрализатор (неутрализиращ амин). Увеличаването на дозата неутрализатор увеличава риска от отлагане на соли върху стените на технологичното обо-

рудване поради образуването на аминоксиди. Поради тази причина увеличаването на

дозата на неутрализатора трябва да бъде последвано и от увеличаване на дозата на филмообразователя.

Neutralizer Titration Curves



Фиг. 14. Данни от лабораторен тест за неутрализация на нефт Мего с и без органични киселини.

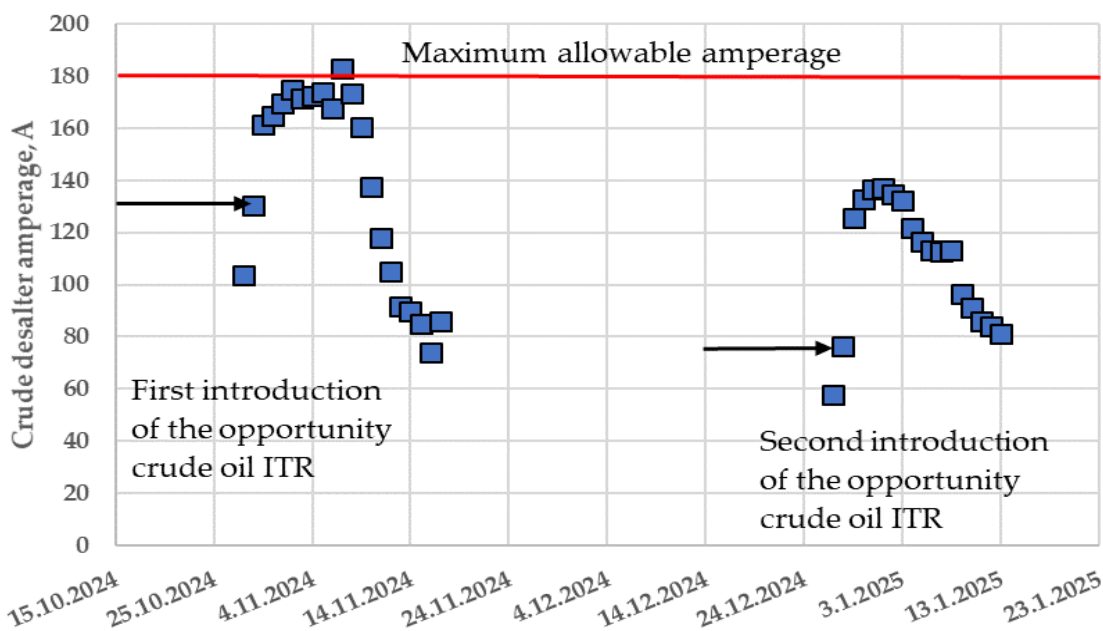
Увеличаването на разхода на неорганичния неутрализатор (NaOH) може да не е толкова ефективно върху повишаването на pH на технологичния кондензат поради следната причина: реакцията на неутрализация на киселините (и по-специално на неорганичните, които в този случай не са проблем) от NaOH протича

с междинна реакция, в която участват нафтови киселини. Това е необходимо, защото NaOH е разтворима във вода и неразтворима в нефтената фаза. Образува се натриев нафтенат който е разтворим в нефтената фаза и това спомага за неутрализиране на хлоридите или други киселини.



Увеличаването на дозата на третиране с NaOH не трябва да надвишава 50% от TAN, тъй като излишъкът от NaOH няма да се разтвори в нефтената фаза, при което остава в свободна форма, и може да причини поява на крехкост в материала, от който е изготвен оборудването. Следователно увеличаването на третиращата доза NaOH до 4-5 пъти може да бъде опасно за целостта на технологичното оборудване. В конкретния случай дозата на NaOH не трябва да надвишава 20 ppm.

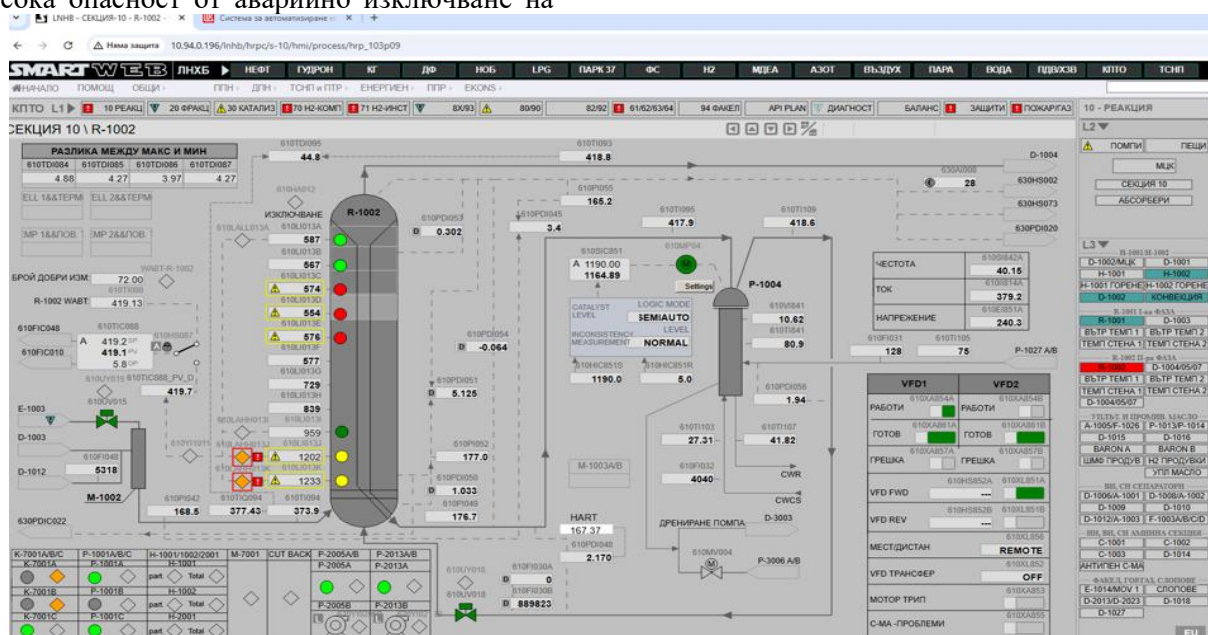
Преработването на италианския нефт Tempa Rossa в неподходяща комбинация от други нефтове доведе до достигане на максимално допустимия ампераж във възела за обезсоляване и обезводняване на нефта (D. Stratiev, I. Shishkova, G. Georgiev, R. Dinkov, A. Nedelchev, R. Nikolova, A. Veli, V. Bureva, K. Atanassov, Frans van den Berg, D. Yordanov, V. Toteva, 2025). Данните са представени на фиг. 15.



Фиг. 15. Данни за ампеража във възела за обезводняване и обезсоляване на нефт Tempra Rossa.

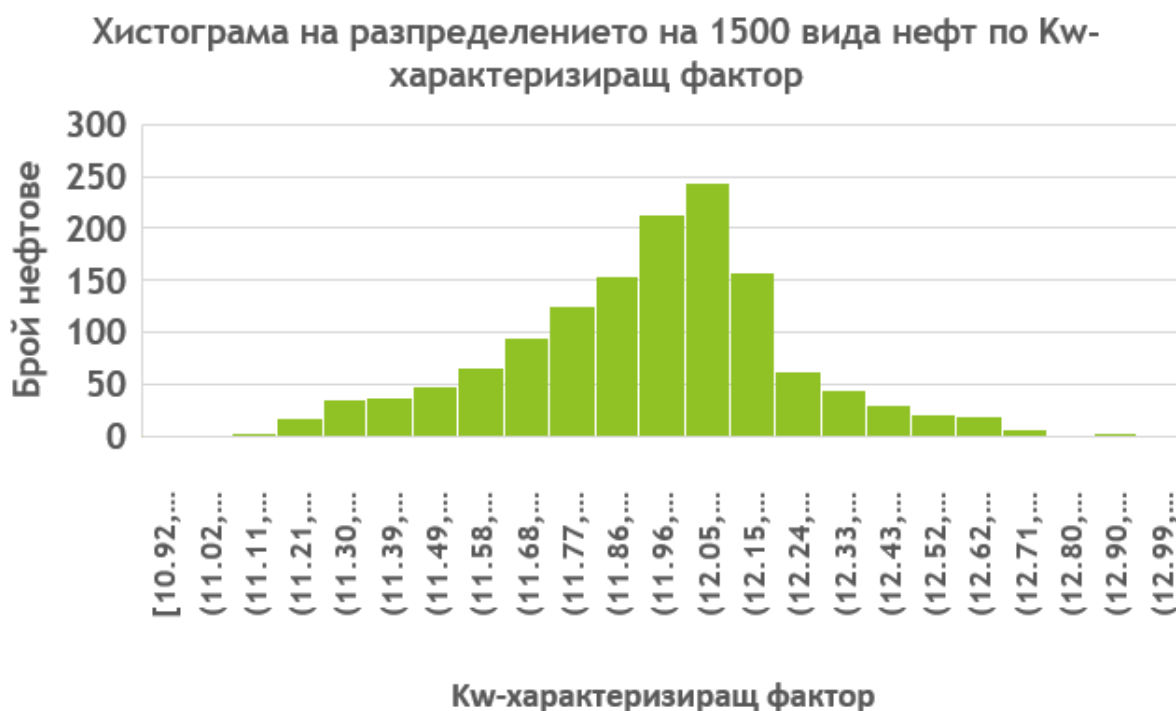
Преработването на нефтени смеси, съдържащи високо вискозни, с високо съдържание на асфалтени гудрони, като Vasconia и Basrah Неау доведоха не само до много високо замърсяване на оборудването в инсталация „Хидрокрекинг на гудрон Н-Оил“ но и до много висока опасност от аварийно изключване на

инсталацията, поради влошена флуидизация на катализатора (Stratiev, D.; Dinkov, R.; Shiskova, I.; Nedelchev, A.; Kolev, I.; Argirov, G.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; Nenov, S.; Stratiev, D.D., 2025).



На базата на негативния опит, който имаме с нефтовете Mero, Seria, Tartaruga, Vasconia и информация от нашите партньори, че подобни на Vasconia са нефтовете Castilla (Colombia), Maya (Mexico) в тази база от 1500 нефта чрез

ICrA се оценяват тези нефтове, като потенциално опасни за Лукойл Нефтохим Бургас, които имат висока степен на близост до гореспоменатите нефтове (фиг. 16).



Фиг. 16. Разпределение на 1500 вида нефт по характеризираният им фактор.

Изследванията, върху които се работи в структурни единици към Главния технолог в Лукойл Нефтохим Бургас включват следното:

1. Проблемът с класификацията на суровия петрол и избора на нефт при рафинирането на петрол.

2. Характеризиране на петрол, молекулярно моделиране и симулация на процеси в петролните изследвания и промишленост, възможности, предизвикателства и перспективи.

3. Интеркритериален анализ като инструмент за минимизиране на риска от избор на неподходящ суров петрол за преработка в петролна рафинерия.

4. Изследване на работата на индустриална вакуумна дестилационна колона (ВДМ-1; ВДМ-2 при фракционирането на различни нефтени остатъци.

5. Алтернативи за подобряване на енергийната ефективност в Лукойл Нефтохим Бургас.

6. Прилагане на методология Lean Six Sigma (LSS) за оптимизация на бизнес процесите в Дружеството с цел повишаване на производствената и функционалната ефективност.

7. Поддържане и развитие на схеми за сертифициране International Sustainability and Carbon Certification (ISCC) в Дружеството.

Заклучение

1. Безопасният преход към преработване на нефт, различен от този, за който е проектирана рафинерията е продължителен и сложен процес, който изисква съчетаване на продължителни във времето лабораторни изследвания, симулации и моделиране за минимизиране на риска от възникване на инциденти и аварии.

2. В Лукойл Нефтохим Бургас се работи върху създаването на процедура, която да минимизира риска от избора за преработване на типове нефт - опасни за съществуващите технологични инсталации от процесната верига в рафинерията.

3. Натрупаният опит, в процеса на преработване на смеси от 46 нефта, представляващи около 30% от предлаганите на пазара нефтове и констатираните предизвикателства с експлоатацията на оборудването при преработването на определени нефтове, поставя на изпитание постигането на удължен междуремонтен пробег.

4. Прилагането на консервативен подход за преработването на непознати нефтове, състоящ се в тяхното включване в нефтената смес в съдържание не повече от 10%, често влиза в противоречие с наличните резервоарни вмес-

тимости, логистични ограничения, като раз-
мера на партидите нефт, които могат да бъдат
доставяни.

Литература

1. EI, 2024, Energy Institute Statistical Review of World Energy 2024.
2. World Oil Outlook 2045. OPEC Secretariat, October 2023 Helfferstorferstrasse 17 A-1010 Vienna, Austria, www.opec.org, ISBN 978-3-9504890-6-4.
3. Ferrari, A. (2024). The unavoidable truth: the world's growing need for oil. Journal of Petroleum Technology 76 (06): 10–11.
4. Broeke, T. PAC core GC portfolio. Presentation at the IV ROFA symposium, Belgrade, Serbia 8-9 May 2025.
5. Ramirez-Corredores, M. 2017. The science and technology of unconventional oils. Elsevier: Cambridge; United States 2017, MA 02139.
6. Collins, T.; T. Barletta, 2012. Desalting heavy Canadian crudes. Sour & Heavy 2012. www.digitalrefining.com/article/1000566.
7. Al-Moubaraki, A. H., I. B. Obot. 2021, Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. Journal of Saudi Chemical Society 2021, 25, 12, 101370.
8. Maureen H., Z. Gyenes, 2015. European Commission – Joint Research Centre, Italy, Lessons learned from corrosion-related accidents in petroleum refineries. Loss Prevention Bulletin 246 December 2015.
9. Shishkova, I., D. Stratiev et al. 2022. Challenges in Petroleum Characterization—A Review. Energies 2022, 15, 7765.
10. Petroleum refining and insurance Part I. Crude Oil Refining - a constantly evolving industry. Technical Newsletter # 34 – Nov. 2016.
11. Frans van den Berg. Stability and compatibility of crude oil. September 2024. Presentation for LUKOIL Neftochim Burgas.
12. Stratiev, D., I. Shishkova, R. Dinkov et al. 2023. Do the True Boiling-Point Distillation Yields of Crude Oil Blends Obey the Additive

Blending Rule?, Processes 2023, 11, 1879. <https://doi.org/10.3390/pr11071879>.

13. Stratiev, D., I. Shiskova, V. Toteva, G. Georgiev, R. Dinkov, I. Kolev, I. Petrov, G. Argirov, V. Bureva, S. Ribagin et al. 2024. Experience in Processing Alternative Crude Oils to Replace Design Oil in the Refinery. Resources 2024, 13, 86. <https://doi.org/10.3390/resources13060086>.

14. Stratiev D., I. Shishkova, G. Georgiev, R. Dinkov, A. Nedelchev, R. Nikolova, A. Veli, V. Bureva, K. Atanassov, Frans van den Berg, D. Yordanov, V. Toteva. 2025. The incompatibility pitfall in refining opportunity crude oils. Processes 2025, 13, 593. <https://doi.org/10.3390/pr13020593>.

15. Stratiev, D., R. Dinkov, I. Shiskova, A. Nedelchev, I. Kolev, G. Argirov, S. Sotirov, E. Sotirova, V. Bureva, K. Atanassov, D. Yordanov, S. Nenov, D.D. Stratiev. 2025. Feed Variability Effect on Performance of a Commercial Residue Hydrocracker. Processes 2025, 13, 3486. <https://doi.org/10.3390/pr13113486>.

Дичо Стратиев

Лукойл Нефтохим Бургас

e-mail: Stratiev.Dicho@neftochim.bg

Добромир Йорданов

Бургаски държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“

Катедра „Индустриални технологии и мениджмънт“

e-mail: dobromirj@abv.bg

Георги Георгиев

Бургаски държавен университет „Проф. д-р Асен Златаров“

Катедра „Химични технологии“

e-mail: georgiev.georgi.dm@neftochim.bg

Ивелина Шишкова

Лукойл Нефтохим Бургас

e-mail: shishkova.ivelina.k@neftochim.bg



ИЗПОЛЗВАНЕ НА БАЛАСТНИ ВЕЩЕСТВА В ПРОИЗВОДСТВОТО НА ВАРЕНО-ПУШЕНИ КОЛБАСИ

Диана Инджелиева

USE OF BALLAST SUBSTANCES IN THE PRODUCTION OF COOKED -SMOKED SAUAGES

Diana Indzhelieva

ABSTRACT: One of the main tasks in the meat industry is the production of dietary products, which is associated with the prevention of cardiovascular diseases. The aim of the present study is to investigate the technological possibilities for producing cooked-smoked sausages with reduced fat content and increased content of dietary fiber. This is not only a technological issue but also a sensory one.

When formulating a recipe for a low-fat cooked-smoked sausage enriched with dietary fiber, it is necessary to replace fatty meat with lean meat. In the experimental work, changes in temperature during the cutting (cutter processing) of an experimental low-fat Lyoner sausage enriched with dietary fiber were monitored. A comparison was made between the fat content and caloric value of the traditional and the low-fat Lyoner sausage.

The study presents data on the nutritional value of the low-fat Lyoner sausage, as well as results from a comparative sensory evaluation of a traditional Lyoner sausage and an experimental low-fat sausage. A hedonic test was conducted using a 9-point scale, including the indicators of appearance, taste, texture, aroma, and overall impression.

Through a combination of the specified raw materials, the additives and spices used, and the modified technological processing, it is possible to produce an excellent low-fat cooked-smoked sausage. The use of frozen and slightly frozen lean meat for processing requires different cutting times and, consequently, different levels of mechanical load. As the mechanical load increases, the consistency of the low-fat cooked-smoked sausage becomes softer. The addition of the plant-based dietary fiber inulin gives the low-fat cooked-smoked sausage a pleasant mouthfeel, which in traditional sausage is due to its high fat content.

Key words: dietary meat products, sensory evaluation.

Въведение

Консумацията на диетични храни лежи в основата на профилактиката на заболяванията на сърдечно-съдовата система (Jimenez-Colmenero, F., Carballo, J., and Cofrades, S. 2001., Bodner, J. M. and Sieg, J. 2009.)). Про-вокирани от глобалната конкуренция в сек-тора, месопреработвателите търсят възмож-ности от една страна за ръст на печалбите и от друга страна постигането на определени ди-етични предимства на готовите продукти (AACC 2001., Aleson-Carbonell, L., Fernandez-Lopez, J., Perez-Alvarez, J. A., and Kuri, V. 2005.). В месната промишленост една от ос-новните задачи в тази насока е производството на продукти с понижено съдържание на маз-нини и повишено съдържание на баластни ве-щества, което освен технологичен, е и вкусов проблем (Desmond, E. M. and Troy, D. J. 2003.,

Eim, V. S., Simal, S., Rossello, C., and Femenia, A. 2008., Fernandez-Gines, J. M., Fernandez-Lopez, J., Sayas-Barbera, E., Sendra, E., and Perez Alvarez, J. A. 2004., García, M. L., R. Dominguez, M. D. Galvez, C. Casas and M. D. Selgas. 2002., Huang, S. C., C. Y. Shiau, T. E. Liu, C. L. Chu and D. F. Hwang. 2005).

Когато един продукт се обяви като «беден на мазнини» или «обогаден с баластни веществ-та», винаги трябва да се спазва Регламентът за деклариране на хранителната му стойност според европейското законодателство. В сек-тора на хранителните продукти се спазват следните законови нормативи по отношение на обявяването на хранителните стойност:

Намалено съдържание на мазнини – на-малена енергийна стойност се декларира в слу-чаите, когато варено-пушеният колбас съ-държа най-малко 30% по-малко мазнини в

сравнение с традиционните варено-пушени колбаси.

Бедно съдържание на мазнини – съдържанието на мазнини на варено-пушените колбаси с «бедно съдържание на мазнини» трябва да възлиза максимално на 3%.

Източник на баластни вещества – съдържанието му на баластни вещества е най-малко 3%.

Богато съдържание на баластни вещества – с над 6% добавка на баластни вещества варено-пушеният колбас се счита богат на баластни вещества.

Наредба за месото и месните продукти – допустимите стойности, установени в наредбата за месото и месните продукти са валидни и за бедните на мазнини и богати на баластни вещества варено-пушени колбаси.

Регионални норми за водно съдържание – регионалните допустими стойности за водно съдържание при варено-пушените колбаси са валидни и за бедните на мазнини и богати на баластни вещества варено-пушени колбаси.

Цел

Целта на настоящата работа е да се проучат технологичните възможности за производство на варено-пушени колбаси с понижено съдържание на мазнини и повишено съдържание на баластни вещества. Поради изложените по-горе причини, при съставянето на рецептурата за варено-пушен колбас беден на мазнини, обогатен с баластни вещества е необходимо да се замени тлъстото с нетлъсто месо. Варено-пушените колбаси с много високо съдържание на нетлъсто месо обаче, се възприемат «гумени» като консистенция и много твърди. Освен това им липсва типичният вкус в устата, който се дължи на мазнините.

В частна месопереработваща фирма беше разработена експериментална рецептура, която позволява да се произведе варено-пушен колбас с ниско съдържание на мазнини с оптимална консистенция и вкус, близки до тези на традиционния колбас.

Рецептурата се основава на два фактора:

- Технология на обработка;
- Използване на растителни баластни вещества.

Материали и методи

Технология на обработка

За да се избегне «гумената» консистенция при варено-пушените колбаси, кутерът трябва да се настрои на много високи обороти. По този начин, заради интензивната обработка на нетлъстото месо, чувствително намалява потенциалът му за участие при формирането на консистенцията. За да се удължи значително времето за кутиране при технологията на производство на варено-пушен колбас с ниско съдържание на мазнини, цялото количество нетлъсто месо се обработва в замразено и леко замразено състояние.

Лионски колбас с ниско съдържание на мазнини и с обогатено съдържание на баластни вещества.

Суровини:

40% нетлъсто свинско месо, замразено

40% нетлъсто свинско месо, леко замразено

20% лед

Добавки и подправки на 1kg прат:

18 g нитритна сол

5,0 g KutterGold® PR Top oG (помощно кутерно средство на дифосфатна основа с оцветители)

5,0 g Bombal® (препарат, поддържащ свежестта)

5,0 g Van Hees® pH Optimal (регулатор на нивото на pH)

66,0 g Van Hees® Primarom extra oG (препарат с подправки за варено-пушен колбас)

6,0 g Van Hees® IBS 30 B (баластно вещество инулин)

Технологични етапи:

1. Поставяне на замразеното и леко замразеното нетлъсто месо в кутера и предварително раздробяване.

2. Прибавяне на KutterGold® PR Top oG, Bombal®, Van Hees® pH Optimal и нитритната сол.

3. Кутиране до 10 оборота на чинията.

4. Прибавяне на 1/3 от леда.

5. Кутиране при температура -1°C чрез бързи обороти на ножовете.

6. Добавяне на два пъти останалите 2/3 от леда.

7. Добавяне при температура 0°C на Van Hees® IBS 30 и Van Hees® Primarom extra oG.

8. Последно високооборотното кутиране при приблизително 10°C температура на прата.

9. Пълнене във водонепропускливи обвивки с калибър Ø75.

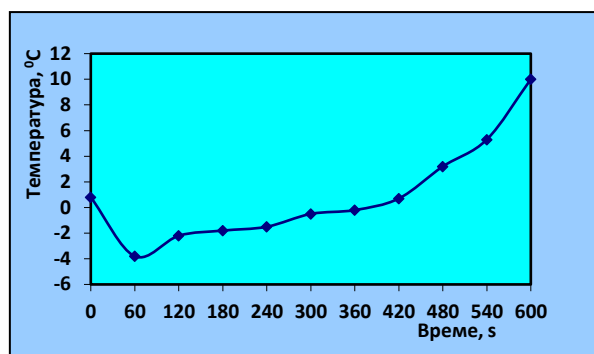
10. Варене в пароварилна камера при температура 78°C до достигане на температура 72°C в центъра на колбаса.

Използване на баластни вещества

Множество опити показват освен всичко, че добавката на баластни вещества се отразява много положително на усещането в устата при дъвкане (Ayadi, M. A., Kechaoui, A., Makni, I., and Attia, H. 2009., Besbes, S., Attia, H., Deroanne, C., Makni, S., and Blecker, C. 2008.). Оптималното за такива случаи баластно вещество се съдържа в добавката IBS 30 В и представлява растителното баластно вещество инулин. Инулинът се добива от корените на растението цикория и не се разгражда в тънките черва на човека, а се включва в обмяната на веществата частично в дебелото черво с помощта на наличните там млечнокисели бактерии. Наред със своите хранително-физиологични преимущества, инулинът в голяма степен придава на варено-пушените колбаси с ниско съдържание на мазнини техния приятен вкус в устата, а заедно с това и важното за вкуса привидно усещане за мазнини. В процеса на работа беше определена промяната на температурата и времето за кутиране при експерименталния варено-пушен колбас. Беше направено сравнение на съдържанието на мазнини, белтъчини, водно съдържание и енергийна стойност между традиционния и експерименталния Лионски колбас (Kerr, W. L., Wang, X., and Choi, S. G., 2005., Kim, H.-W., Choi, J.-H., Choi, Y.-S., Han, D.-J., Kim, H.-Y., Lee, M.-A., Shim, S.-Y., and Kim, C.-J., 2009., Yang, H.-S., Choi, S.-G., Jeon, J.-T., Park, G.-B., and Joo, S.-T. 2007., Yilmaz, I., 2005.). Водното съдържание беше определено по метода на сушене до постоянна маса при 105°C. Съдържанието мазнини беше определено по метода на Soxhlet, а на белтъчини по метода на Kjeldahl (AOAC, 2000). Беше проведен хедоничен тест с помощта на 9 точкова скала (9 = харесвам изключително и 1 = не харесвам изключително) (Meilgaard, M., G. V. Civille and B. T. Carr. 1991), в който оценителите оценяват различни показатели: външен вид, вкус, текстура, аромат, общо впечатление.

Резултати и анализ

Промяната на температурата на кутиране на експерименталния Лионски колбас е представена на фиг. 1. Времето за кутиране се удължава чувствително заради замразеното и леко замразеното нетлъсто месо. Продължителното кутиране е свързано с по-голямо механично натоварване на прата, което се проявява като формиране на една „по-мека“ захапка на готовия колбас. По този начин с помощта на количеството замразено и леко замразено нетлъсто месо производителят е в състояние да променя времето за кутиране и да направлява консистенцията на бедния на мазнини варено-пушен колбас.



Фиг.1. Температурни промени при кутиране на експериментален Лионски колбас беден на мазнини, обогатен с баластни вещества.

Произведеният по тази технология Лионски колбас показва описаните в Табл.1 качествени показатели в сравнение с традиционния вариант.

Таблица 1. Сравнение на съдържанието на мазнини и калоричност между традиционния и бедния на мазнини Лионски колбас.

Съдържание	Традиционен Лионски колбас	Експериментален Лионски колбас	Разлика, %
Мазнини, %	27,0±0,34	1,0±0,12	-96±0,2
Белтъчини, %	11,0±1,02	15,1±0,24	
Вода, %	60,0±0,22	74,5±0,51	
Добавена вода, %	14,0±0,13	13,9±0,32	
Баластни вещества, %		6,0	+6
Енергийна стойност, kcal (kJ)	293±0,06 (1211±0,06)	84±0,08 (353±0,08)	-72±0,1

*n=6

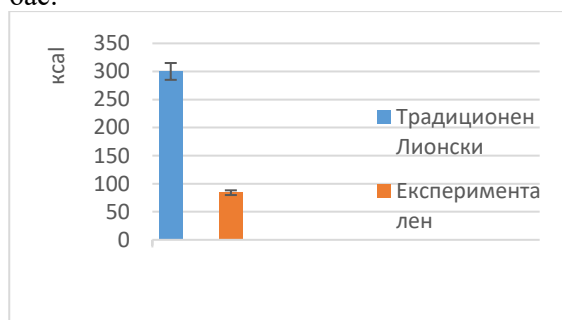
Анализът отчита ясно начина, по който се променя съдържанието на мазнини и енергийната стойност (калоричността) на бедния на

мазнини Лионски колбас в сравнение с тази на традиционния Лионски колбас. Съдържанието на мазнини е 1% и е 96,3% по-ниско, отколкото при традиционния Лионски колбас с 27% съдържание на мазнини. Сравнението е представено на фигура 2.



Фиг. 2. Съдържание на мазнини в традиционен Лионски колбас и в експериментален, беден на мазнини.

Освен това, бедният на мазнини Лионски колбас, както е показано на фиг. 3, притежава енергийна стойност 84 kcal, съответно 353 kJ, което е приблизително 72,2% по-малко от калоричността на традиционния Лионски колбас.



Фиг. 3. Енергийна стойност на традиционен Лионски колбас и на експериментален, беден на мазнини.

Данните за хранителната стойност на експерименталния, беден на мазнини Лионски колбас са представени в Таблица 2. Сензорната оценка, проведена от специално обучен екип от дегустатори, наред с другите показатели, даде по отношение на мекота и вкус в устата устойчиви добри резултати, илюстрирани в Таблица 3. При оценка на органолептичните показатели с помощта на 9-точковата система, по качествените показатели „консистенция“, „аромат“ и „вкус“ не бяха отчетени недостатъците „гумираност“ или „прекалена сухост“.

Таблица 2. Данни за хранителната стойност на бедния на мазнини Лионски колбас g / 100g.

Енергийна стойност	84±0,08 kcal (353±0,08 kJ)
Белтъчини	15,1±0,24
Въглехидрати - от тях захар	1±0,09 0
Мазнини - от тях наситени мастни киселини	1±0,11 0,3±0,05
Баластни вещества	6±0,05
Натрий	0,8±0,06

*n=6

Таблица 3. Органолептични показатели на традиционен Лионски колбас и на експериментален, беден на мазнини колбас.

Органолептични показатели	Традиционен Лионски колбас	Експериментален Лионски колбас
Външен вид	6.56±1.58	6.23±0.92
Вкус	6.89±1.45	6.33±0.91
Консистенция	6.70±1.54	6.56±0.86
Аромат	6.90±1.53	6.69±1.04
Общо впечатление	6.75±1.33	6.67±0.77

*n=6

Изводи

С помощта на комбинацията от посочените суровини, използваните добавки и подправки, както и благодарение на модифицираната технологична обработка, е възможно производството на отличен Лионски колбас с ниско съдържание на мазнини. Използването на замразено и леко замразено нетлъсто месо за преработка налага постигането на различно време за кутиране, а по този начин и на механично натоварване. С увеличаване на механичното натоварване консистенцията на бедния на мазнини варено-пушен колбас става по-мека. Добавката на растителното баластно вещество инулин придава на бедния на мазнини варено-пушен колбас приятното му усещане в устата, което при традиционния колбас се дължи на високото съдържание на мазнини.

Литература

1. AACC (2001) The definition of dietary fiber. Association of American Cereal Chemists Report. Cereal Food World 46,112-126.
2. Aleson-Carbonell, L., Fernandez-Lopez, J., Perez-Alvarez, J. A., and Kuri, V. (2005) Functional and sensory effects of fiber-rich ingredients on breakfast fresh sausages manufacture. Food Sci. Technol. Int. 11, 89-97.

3. AOAC (2000). Official methods of analysis of AOAC International (17th ed.). Gaithersburg, MD, USA: AOAC International.
4. Ayadi, M. A., Kechaou, A., Makni, I., and Attia, H. (2009) Influence of carragenan addition on turkey meat sausages properties. *J. Food Eng.* 93, 278-283.
5. Besbes, S., Attia, H., Deroanne, C., Makni, S., and Blecker, C. (2008) Partial replacement of meat by pea fiber: effect on the chemical composition, cooking characteristics and sensory properties of beef burgers. *J. Food Quality* 31, 480-489.
6. Bodner, J. M. and Sieg, J. (2009) Fiber. In: *Ingredients in meat products: properties, functionality and application*. Tarte, R.(ed) Springer Publishing, New York, NY, pp. 83-109.
7. Desmond, E. M. and Troy, D. J. (2003) Sensory and physical characteristics of pork sausages manufactured with dietary fiber. *Irish J. Agric. Food Res.* 42, 161.
8. Eim, V. S., Simal, S., Rossello, C., and Femenia, A. (2008) Effects of addition of carrot dietary fiber on the ripening process of a dry fermented sausage (sobrassada). *Meat Sci.* 80, 173-182.
9. Fernandez-Gines, J. M., Fernandez-Lopez, J., Sayas-Barbera, E., Sendra, E., and Perez Alvarez, J. A. (2004) Lemon albedo as a new source of dietary fiber: Application to bologna sausages. *Meat Sci.* 67, 7-13.
10. García, M. L., R. Dominguez, M. D. Galvez, C. Casas and M. D. Selgas. 2002. Utilization of cereal and fruit fibres in low fat dry fermented sausages. *Meat Sci.* 60:227-236.
11. Huang, S. C., C. Y. Shiau, T. E. Liu, C. L. Chu and D. F. Hwang. 2005. Effects of rice bran on sensory and physico-chemical properties of emulsified pork meatballs. *Meat Sci.* 70:613-619.
12. Jimenez-Colmenero, F., Carballo, J., and Cofrades, S. (2001) Healthier meat and meat products: their role as functional foods. *Meat Sci.* 59, 5-13.
13. Kerr, W. L., Wang, X., and Choi, S. G. (2005) Physical and sensory characteristics of low-fat Italian sausage prepared with hydrated oat. *J. Food Quality* 28, 62-77.
14. Kim, H.-W., Choi, J.-H., Choi, Y.-S., Han, D.-J., Kim, H.-Y., Lee, M.-A., Shim, S.-Y., and Kim, C.-J. (2009) Effects of wheat fiber and isolated soy protein on the quality characteristics of frankfurter-type sausages. *Korean J. Food Sci. An.* 29, 475-481.
15. Meilgaard, M., G. V. Civille and B. T. Carr. 1991. *Sensory evaluation techniques*. 2nd Ed. CRC, USA.
16. Yang, H.-S., Choi, S.-G., Jeon, J.-T., Park, G.-B., and Joo, S.-T. (2007) Textural and sensory properties of low fat pork sausages with added hydrated oatmeal and tofu as texture-modifying agents. *Meat Sci.* 75, 283-289.
17. Yilmaz, I. (2005) Physicochemical and sensory characteristics of low fat meatballs with added wheat bran. *J. Food Eng.* 69, 369-373.

Диана Инджелиева
Бургаски държавен университет
„Проф. д-р Асен Златаров“

e-mail: dindjelieva@abv.bg



ОПТИМИЗИРАНЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧНИТЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СУ-РОВО-СУШЕНИ МЕСНИ ПРОДУКТИ ЧРЕЗ ПРИЛОЖЕНИЕ НА СТАРТЕРНИ КУЛТУРИ

Диана Инджелиева

OPTIMIZATION OF THE STRUCTURAL-MECHANICAL CHARACTERISTICS OF RAW-DRIED MEAT PRODUCTS THROUGH THE APPLICATION OF STARTER CULTURES

Diana Indzhelieva

ABSTRACT: Despite the extensive theoretical and experimental material regarding the use of starter cultures in the meat industry, microorganisms with probiotic properties—such as lactic acid bacteria and bifidobacteria—remain of scientific and practical interest. There is relatively limited data on the use of bifidobacteria in the meat industry. Therefore, studying the effect of bifidobacteria in the production of meat products is of particular interest.

Literature data indicate that bifidobacteria develop successfully both independently and in symbiosis with lactic acid bacteria in sausage mixtures. In the present study, we used two types of starter cultures: a monoculture of *Bifidobacterium longum* (B2) and a combined culture in a ratio of *B. longum* (B2) : *Lactobacillus plantarum* (L6) = 2:1.

The aim of this study is to investigate and compare the influence of a monoculture of *Bifidobacterium longum* (B2) and a combined starter culture of *Bifidobacterium longum* (B2) and *Lactobacillus plantarum* (L6) on the structural-mechanical properties of a raw-dried meat product of the “pastirma” type.

The object of the study was a raw-dried whole-muscle meat product—“Plovdiv pastirma”, produced according to a standard established recipe. For the production of the assortment, the *m. semitendinosus* muscle was separated from the hams.

The experimental samples were prepared with bacterial cultures (monoculture and combined), which were added to the curing brine for injection at a titer of 8–9 log (cfu/g).

The structural-mechanical properties, including structural strength and plastic strength, were determined by the penetration method using an automatic penetrometer type OB-205 MIM (Hungary), while the tenderness of the muscle tissue was evaluated using the Grau and Hamm method [8].

The results show that the starter cultures used accelerate the process of improving the structural-mechanical properties of the studied raw-dried product of the “pastirma” type. This is particularly important from a practical point of view, as the use of starter cultures leads to intensification of the technological process.

Key words: meat products, starter culture.

Въведение

Един от реалните начини за подобряване на качеството на сурово-сушените месни продукти и обогатяване на асортиментната структура в условията на постоянно нарастваща конкуренция е разработването и внедряването на нови технологии, ориентирани към интензификация на сложните биохимични промени в месната суровина (Ranade, A. & Malav, O.P. (2025., Buckenhüskes H. J., 1993). Такъв начин се явява целенасоченото използване на микроорганизми, чрез което се направлява и регулира хода на биотехнологичните, физикохимичните и микробиологичните процеси (Arihara K., 2006., Danielsen M. and Wind A.

Geisen, R. 2003., Lücke, F. K., Kröckel, L. 1992). В резултат на това се формират структурата, цвета и ароматно-вкусовите характеристики на готовия продукт (Leroy F., Verluyten J., Vuyst L., 2006). Изследванията, относно използването на стартерни култури показват, че така се постига и значително съкращаване на технологичния процес, вследствие ускоряването на процесите зреене и сушене (Drosinos, E. N. et al. 2007., Pidcock K., Heard G.M., Henriksson A., 2002).

Независимо от обширния теоретичен и експериментален материал по отношение на употребата на стартерните култури в месната промишленост, научен и практически интерес

за изследване представляват микроорганизмите с пробиотични свойства като млечнокиселите и бифидобактериите (Pennacchia C., Ercolini D., Blaiotta G., Pepe O., Mauriello G., Villani F., 2004., Rivera-Espinoza Y., allardo-Navarro Y., 2010., Ruiz Moyanos, Martin A., Benito M.G., 2008., Vuyst L.D., Falony G., Leroy F., 2008). Млечнокиселите бактерии намират широко приложение в състава на стартерните култури, а понякога се използват и самостоятелно (Indzhelieva, D., A. Kuzelov, N.Taşkov, D. Saneva, D. Metodievski. 2014). Продуцирането на органични киселини, предимно млечна киселина от въглехидрати, е основната роля на млечнокиселите бактерии при зрееенето на сурово-сушените месни продукти. Като повишават киселинността на средата, млечнокиселите бактерии участват в коагулацията на мускулните протеини, даващи като резултат повишена способност за рязане, плътност и стегнатост на крайния продукт (Hwang, J. et al. 2023., Drosinos, E. H. et al. 2007., Leroy F., Verluuyten J., Vuyst L., 2006). Относително малко са данните за използване на бифидобактериите в месната промишленост. Поради това, изследването на ефекта от използване на бифидобактерии в производството на месни продукти представлява определен интерес. Литературните данни показват, че бифидобактериите се развиват успешно както самостоятелно, така и в симбиоза с млечнокисели бактерии в колбасната маса; продуцират млечна и летливи мастни киселини (Indzhelieva Dijana, K. Valkova-Jorgova, A.Kuzelov, D. Andronikov. 2015). Техните метаболитни продукти имат високи редуциращи свойства, което способства за образуване и стабилизация на цвета на месните продукти при сравнително ниска концентрация на натриев нитрит (Bertuci, M. L. et al. 2025., Talon, R. et al. 2023., Sallan, S. et al. 2023). Тези качества на бифидобактериите разкриват сериозна перспектива за използването им като стартерни култури в месната промишленост.

Цел

Целта на настоящата работа е да се изследва и сравни влиянието на монокултура от *Bifidobacterium longum* (B₂) и комбинирана стартерна култура от *Bifidobacterium longum* (B₂) и *Lactobacillus plantarum* (L₆) върху структурно-механичните показатели на сурово-сушен месен продукт тип „пастърма“.

Материали и методи

В експерименталната работа са използвани чисти култури *Lactobacillus plantarum* (L₆) и *Bifidobacterium longum* (B₂). Щамовете са предоставени от частна лицензирана лаборатория за анализ и контрол на храни – гр. Сливен. Според данните от литературните източници двата щама отговарят на необходимите критерии за използването им като стартерни култури самостоятелно, а също и като комбинирана закваска. В настоящото проучване използвахме два типа стартерни култури: монокултура B. longum (B₂) и комбинирана култура със съотношение B. longum (B₂) : L. plantarum (L₆) - 2 : 1. Активирането на сухия бактериален препарат се извършва в обезмаслено и стерилизирано при 121⁰C за 13 минути мляко, което се охлажда до 37⁰C. Закваската се внася в количество 0,1g на 1l. Заквасеното мляко се оставя в термостат при 37⁰C до достигане на киселинност 60-65⁰T и леко уплътняване. Сместа се охлажда до 5⁰C.

В това изследване обект на влиянието на стартерните култури е сурово-сушен продукт от нераздробено месо – пастърма „Пловдив“. Свинското месо за пастърма „Пловдив“ беше добито в регламентирана кланица «Странджа МП», Болярово. Експерименталният сурово-сушен продукт се произведе във фирма „Кардинал“ ЕООД – Сливен.

За производството на асортимента от бутоните беше отделен m. Semitendinosus. Така отделените мускули се оформиха като парчета с гладка повърхност, като се отстраниха излишната тлъстинна тъкан и сухожилия. Опитните и контролните проби осолявахме чрез шприцоване със солев разтвор с концентрация 15⁰Be 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 4-6⁰ C за два дни.

Опитните проби приготвихме с бактериална култура (монокултура и комбинирана), която прибавяхме в осоляващия разтвор за шприцоване с титър 8-9 log (cfu /g). Бактериалната култура влагахме в количество 70 ml за 10 kg суровина, осигуряващо обсеменяване с 6-7 log (cfu /g).

След осоляването опитните и контролни проби подсушавахме при температура 13⁰ C и относителна влажност на въздуха 75-80% за

един до два дни. След отнемане на повърхностната влага, сушенето на пробите провеждаме при температура 12⁰ 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 извършвахме 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 бяло вино до получаване на гъста хомогенна каша. Така кайзерованите проби подсушавахме при гореупоменатите температурни и влажностни условия за 3-4 дни. Целият производствен цикъл продължаваше 22 дни. По описаната технологична схема бяха произведени шест партии от контролни и опитни проби пастърма „Пловдив“.

За установяване влиянието на използваните стартерни култури върху структурно-механичните промени на изследвания сурово-сушен продукт 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. Структурно-механичните свойства, включващи показателите структурна здравина и пластична здравина са определени по метода на пенетрация с автоматичен пенетрометър тип ОВ-205 МІМ (Унгария), а нежността на мускулната тъкан определяхме по метода на Grau и Hamm AOAC (2000).

Статистическата обработка на получените данни е извършена чрез софтуерен продукт „STATPLUS 2009“.

Резултати и анализ

Използването на стартерни бактериални култури при производството на сурово-сушени месни продукти е свързано и с тяхното влияние върху структурно-механичните им свойства. Проведените до сега предимно органолептични изследвания в това отношение показват значително подобрение на консистенцията на месните продукти. Резултатите от нашите изследвания върху структурно-механичните свойства на опитните и контролни проби на пастърма „Пловдив“ са представени в табл. 1, 2 и 3.

Таблица 1. Промяна на структурната здравина, g/cm², (n=6)

Момент на изследване	контролна	B.longum	B. longum и L.plantarum
Суровина	1833±198	1832±218	1832±215
2-ри ден	4178±377	3007±193	2795±313
6-и ден	10270±599	9000±670	7326±694
8-и ден	23852±2081	22995±803	16000±1119
16-и ден	49899±2854	47000±1199	36200±3000
22-и ден	70000±6180	67759±3228	51227±4519

От резултатите за промените в структурната здравина, представени в табл.1 се вижда, че от началото до края на технологичния процес се установява тенденция за непрекъснато нарастване стойностите на показателя. За опитните проби, произведени със стартерна култура това нарастване е значително по-слабо в сравнение с това за контролната проба. Докато различията в стойностите за структурната здравина след осоляването за опитните и контролната проба са сравнително по-малки, особено добре те са изразени в процеса на сушене. Промените за показателя пластична здравина, представени в табл. 2 показват подобен характер и динамика на измененията, както при показателя структурна здравина. Стойностите на пластичната здравина нарастват по време на технологичния процес за опитните и контролната проба. Следва да посочим, че за опитните проби пластичната здравина има по-ниски стойности, отколкото тези за контролната проба.

Резултатите за показателя нежност на мускулната тъкан по Грау са представени на табл. 3. От тях се вижда, че промените в нежността се изразяват в нарастване на стойностите на показателя след операцията осоляване, което е особено добре изразено при опитната проба. В процеса на сушене се наблюдава намаляване на нежността, както при опитните, така и при контролната проба, като това намаляване е по-слабо при опитните проби. В процеса на сушене стойностите на показателя нежност намаляват, което е свързано с процеса на уплътняване на мускулната тъкан в резултат на обезводняването на продукта, увеличение концентрацията на готварската сол и свързаните с това денатурационни промени на мускулните белтъчини. При контролната партида повишаването на нежността започва значително по-късно едва след 20-я ден, когато се проявява действието на собствената ензимна система на месните суровини и осоляващата смес дифундира в дълбочина на мускулната тъкан.

Таблица 2. Промяна на пластичната здравина, g/cm², (n=6)

Момент на изследване	контролна	B.longum	B. longum и L.plantarum
Суровина	485±42	483±40	481±39
2-ри ден	715±64	601±50	599±37
6-и ден	2407±186	2124±71	1398±107
8-и ден	4807±435	4177±139	2602±298
16-и ден	6700±520	7052±360	5200±702
22-и ден	7100±501	7300±407	5493±390

Таблица 3. Промяна на показателя нежност, cm²/ g, (n=6)

Момент на изследване	контролна	B.longum	B. longum и L.plantarum
Суровина	8,34±0,36	8,64±0,46	8,69±0,38
2-ри ден	9,10±0,15	10,70±0,30	12,98±0,17
6-и ден	7,28±0,27	7,90±0,30	9,81±0,15
8-и ден	6,61±0,50	6,41±0,40	8,25±0,32
16-и ден	5,30±0,60	5,60±0,22	7,00±0,34
22-и ден	5,01±0,20	5,30±0,20	6,94±0,37

Получените резултати за промените в структурно-механичните свойства на опитната и контролните проби от изследваните асортименти показват, че използваната стартерна култура оказва съществено влияние върху тези свойства. Повишаването на нежността на опитните проби и сравнително ниските стойности на структурната и пластична здравина в процеса на осоляването са свързани с настъпването на деструктивни процеси в мускулната тъкан и предимно на частичен хидролиз на мускулните белтъчини под действието на внесените бактериални култури. Това съвпада с активното им развитие през първите два-три дни, за което благоприятстват и условията на средата в процеса на осоляването – по висока *a_w* – стойност. Естествено, в настъпващите деструктивни изменения участват тъканните ферменти и тези на наличната микрофлора. В процеса на сушене настъпва процес на уплътняване на структурата, свиване на мускулните влакна, поради което стойностите на структурната и пластична здравина нарастват, а тези за нежността – намаляват. Такава тенденция се установява и в нашите изследвания. По-ниските стойности на пробите със стартерни бактериални култури вероятно се дължат на намаляване вискозитета на белтъчно-соловите разтвори на мускулната тъкан и от друга страна с влиянието им върху здравината на междумолекулните участъци на структурната мрежа. В процеса на сушене структурните изменения в опитните проби са по-изра-

зени и се дължат както на развитието на бактериалните култури, така и в резултат на действието на продуктите от тяхната жизненедеятелност.

Изводи

В заключение можем да обобщим, че използваните два типа стартерни култури: монокултура *B. longum* (*B₂*) и комбинирана култура със съотношение *B. longum* (*B₂*) : *L. plantarum* (*L₆*) - 2 : 1 ускоряват процеса на подобряване на структурно-механичните свойства на изследвания сурово-сушен продукт тип „пастърма“. Това е особено важно от практическа гледна точка, тъй като при използване на стартерни култури се постига интензифициране на технологичния процес.

Литература

1. AOAC (2000). Official methods of analysis of AOAC International (17th ed.). Gaithersburg, MD, USA: AOAC International.
2. Arihara K., (2006). Strategies for designing novel functional meat products. Meat Science, 74, 219–229.
3. Bertuci, M. L. et al. (2025) Bioprotective and Technological Roles of Lactic Acid Bacteria in Reduced-Sodium Fermented Sausages. Foods 14(21):3758.
4. Buckenhüskes H. J., (1993). Selection criteria for lactic acid bacteria to be used as starter cultures for various food commodities. FEMS Microbiology Reviews, 12, 253-272.
5. Danielsen M. and Wind A., (2003). Susceptibility of *Lactobacillus* spp. to antimicrobial agents. International Journal of Food Microbiology, 82, 1–11.
6. Drosinos, E. H. et al. (2007). Phenotypic and technological diversity of lactic acid bacteria and staphylococci isolated from traditionally fermented sausages in Southern Greece. Food Microbiology, 24, 260-270.
7. Geisen, R.; Lücke, F. K.; Kröckel, L. (1992). Starter and protective cultures for meat and meat products. Fleischwirtschaft, 72, 6, 894-898.
8. Hwang, J. et al. (2023) Effect of Starter Cultures on Quality of Fermented Sausages. Food Science of Animal Resources 43(1):1-9
9. Indzhelieva, D., A. Kuzelov, N.Taškov, D. Saneva, D. Metodievski. (2014). Ispitvanje potencijalnoc probiotica – *Lactobacillus plantarum* soj L6 izolovanog iz „Karlovške

kobasice”, XIX Savetovanje o Biotehnologiji sa međunaridnim učešćem, 07. – 08. Mart 2014. Vol 19. (21), 319-324. University of Kraguevac Faculty of Agronomy Cacac.

10. Indzhelieva Dijana, K. Valkova-Jorgova, A.Kuzelov, D. Andronikov. (2015). The impact of starter culture on the pH and the content of lactic and volatile fatty acids in boiled-smoked sausages. Tehnologija mesa, vol. 56, 1, 34-41. Belgrade, 24.07. 2015.

11. Leroy F., Verluyten J., Vuyst L., (2006). Functional meat starter cultures for improved sausage fermentation. International Journal of Food Microbiology, 106, 270 – 285.

12. Pennacchia C., Ercolini D., Blaiotta G., Pepe O., Mauriello G., Villani F., (2004). Selection of Lactobacillus strains from fermented sausages for their potential use as probiotics. Meat Science, 67, 309–317.

13. Pidcock K., Heard G.M., Henriksson A., (2002). Application of nontraditional meat starter cultures in production of Hungarian salami. International Journal of Food Microbiology, 76, 75-81.

14. Ranade, A. & Malav, O.P. (2025) Fermented meat products. A review – International Journal of Advanced Biochemistry Research 9(7S):1003-1011.

15. Rivera-Espinoza Y., allardo-Navarro Y., (2010). Non dairy probiotic products.

International Journal of Food Microbiology, 27, 1-11.

16. Ruiz Moyanos, Martin A., Benito M.G., (2008). Screening of lactis acid bacteria and bifidobacteria for potential probiotic use in iberian dry fermented sausage. Meat Science, 80, 715-721.

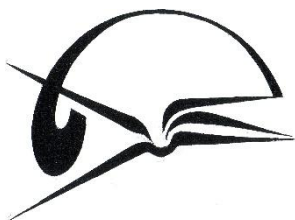
17. Sallan, S. et al. (2023) A Review on the Role of Lactic Acid Bacteria in the Formation and Reduction of Volatile Nitrosamines in Fermented Sausages. Foods 12(4), 702.

18. Talon, R. et al. (2023) Effects of lactic acid bacteria and coagulase-negative staphylococci on dry-fermented sausage quality and safety: Systematic review and meta-analysis. Meat Science vol.206:109337.

19. Vuyst L.D., Falony G., Leroy F., (2008). Probiotics in fermented sausages. Meat Science, 80, 75-78.

Диана Инджелиева
Бургаски държавен университет
„Проф. д-р Асен Златаров“

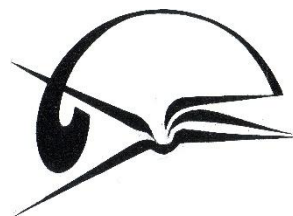
e-mail: dindjelieva@abv.bg



ИНДУСТРИАЛНИ ТЕХНОЛОГИИ

Технически редактор
Иван Димитров

Издателство
Бургаски държавен университет
„Проф. д-р Асен Златаров”
Формат – 206 / 290



INDUSTRIAL TECHNOLOGIES

Technical Editor
Ivan Dimitrov

House Press
Burgas State University
Prof. Dr Assen Zlatarov University
Format – 206 / 290