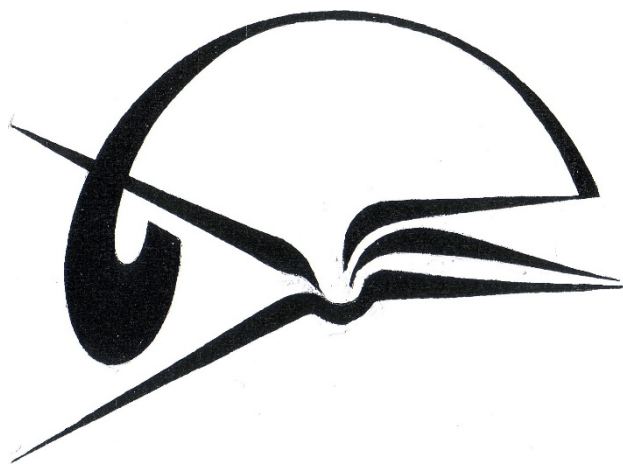


**ИНДУСТРИАЛНИ
ТЕХНОЛОГИИ**

**INDUSTRIAL
TECHNOLOGIES**



**УНИВЕРСИТЕТ
“Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас
Том 10 (1) 2023**

**UNIVERSITY
“Prof. Dr. Assen Zlatarov”, Burgas
Vol. 10 (1) 2023**

Главен редактор:

Проф. д-р Иван Димитров

Editor-in-chief:

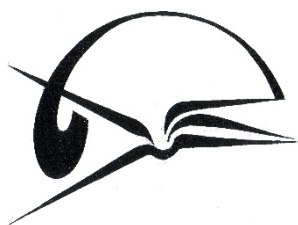
Prof. Dr. Ivan Dimitrov

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

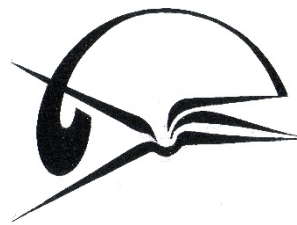
Проф. д-р Матиас Вернер
Проф. д-р Валентин Ненов
Проф. д-р Станислав Симеонов
Проф. д-р Красимир Василев
Проф. д-р Сотир Сотиров
Проф. д-р Севдалина Турманова
Проф. д-р Евдокия Сотирова
Проф. д-р Ирена Марковска
Доц. д-р Цветко Прокопов
Доц. д-р Георги Добрев
Доц. д-р Светлана Желева
Доц. д-р Пламен Райков
Доц. д-р Роман Захариев
Доц. д-р Добромир Йорданов
Доц. д-р Любка Атанасова
Доц. д-р Жечка Михайлова
Доц. д-р Магдалена Дюлгерова

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

Prof. Dr. Matias Werner
Prof. Dr. Valentin Nenov
Prof. Dr. Stanislav Simeonov
Prof. Dr. Krasimir Vasilev
Prof. Dr. Sotir Sotirov
Prof. Dr. Sevdalina Turmanova
Prof. Dr. Evdokia Sotirova
Prof. Dr. Irena Markovska
Assoc. Prof. Dr. Tsvetko Prokopov
Assoc. Prof. Dr. Georgi Dobrev
Assoc. Prof. Dr. Svetlana Zheleva
Assoc. Prof. Dr. Plamen Raikov
Assoc. Prof. Dr. Roman Zahariev
Assoc. Prof. Dr. Dobromir Yordanov
Assoc. Prof. Dr. Ljubka Atanasova
Assoc. Prof. Dr. Zhechka Mihailova
Assoc. Prof. Dr. Magdalena Djulgerova



© **Индустриални технологии**
ISSN 1314-9911



© **Industrial Technologies**
ISSN 1314-9911

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

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

TABLE OF CONTENTS

TYPES OF PEOPLE'S BEHAVIOR DURING A NATURAL DISASTER EARTHQUAKE Sabina Nedkova, Plamena Atanasova	7
RESEARCH ON THE CONSUMPTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE FOOD - HONEY FROM ADOLESCENTS AND PUBLIC HEALTH Galina Grigorova	12
PREVENTION FOR THE PRODUCTION OF QUALITY AND HEALTHY DAIRY PRODUCTS. PHYSICO-CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL ANALYSES FROM AN INTERLABORATORY COMPARISON OF RAW COW'S MILK Galina Grigorova	15
FRENCH CHEMICAL REVOLUTION Krasimira Stancheva	18
SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN SOILS USING FUCHSINE AS REAGENT Krasimira Stancheva, Chand Pasha, Viktoria Trifonova	24
NUTRITIONAL, PHYTOCHEMICAL AND HEALTH BENEFITS OF PUMPKIN (<i>CUCURBITA</i> SPP.) Pavlina Mustakova, Ivan Ivanov	30
PERSPECTIVES AND APPLICATION OF CYANOBACTERIA FOR OBTAINING OF BIOFUELS Dobromir Yordanov, Galina Yordanova	36
CYCLOISOMERIZATION REACTIONS OF PHOSPHORYLATED HYDROXYALKYL-2,3-DIENOATES Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Husein Halil, Serkan Mumun, Ivaylo Iliev, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov	43
A COMPLEX ECOLOGICAL AND BIOECONOPHYSICAL EMPIRICAL DESCRIPTION OF THE STATE OF THE UNIQUE NOOSPHERE-BIOSPHERE-TECHNOSPHERE SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC POLLUTANTS Mihai Petrov, Zdravka Nikolaeva, Aleksandar Dimitrov	47
THE IMPACT OF THE POLLUTIONS ON THE ENVIRONMENT AND THE HEALTH STATE OF THE HUMANITY Mihai Petrov, Zdravka Nikolaeva, Aleksandar Dimitrov	58
KINETIC CHARACTERISTICS OF OXIDATION OF MIDDLE DISTILLED FRACTION Milena Dimitrova, Alexander Dimitrov, Yordanka Tasheva	67
APPLICATION OF POTATO PEELS AS BIOSORBENT Natalia Angelova, Aleksandar Dimitrov, Yordanka Tasheva	71
BASIC BUILDING BLOCKS FOR IOT DEVICES DESIGN Tereza Stefanova	76
PRESERVATION OF WRITTEN HERITAGE - A PARTNERSHIP BETWEEN ART AND CHEMISTRY Iskra Tsvetanska, Irena Peteva, Veska Lasheva, Iliyana Kamburova	83

USING NEURAL NETWORKS TO IMPROVE SECURITY AND TRANSPERANCY IN BLOCKCHAIN	86
Evgeni Nonchev	
APPLICATION OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE DEFENDING AGAINST CYBERAT- TACKS AND KYBERCRIME	91
Evgeni Nonchev	

СЪДЪРЖАНИЕ

ТИПОВЕ ПОВЕДЕНИЕ НА ХОРАТА В УСЛОВИЯТА НА ПРИРОДНО БЕДСТВИЕ ЗЕМЕТРЕСЕНИЕ Сабина Недкова, Пламена Атанасова	7
ИЗСЛЕДВАНЕ ЗА КОНСУМАЦИЯТА НА БИОЛОГИЧНО АКТИВНА ХРАНА - ПЧЕ- ЛЕН МЕД ОТ ПОДРАСТВАЩИ И ОБЩЕСТВЕНОТО ЗДРАВЕ Галина Григорова	12
ПРЕВЕНЦИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО НА КАЧЕСТВЕНИ И ЗДРАВΟΣЛОВНИ МЛЕЧ- НИ ПРОДУКТИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕНИ И МИКРОБИОЛОГИЧНИ АНАЛИЗИ ОТ МЕЖДУЛАБОРАТОРНО СРАВНЕНИЕ НА СУРОВО КРАВЕ МЛЯКО Галина Григорова	15
ФРЕНСКА ХИМИЧЕСКА РЕВОЛЮЦИЯ Красимира Станчева	18
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МЕД В ПОЧВИ ИЗПОЛЗВАЙКИ ФУКСИН КАТО РЕАГЕНТ Красимира Станчева, Чанд Паша, Виктория Трифонова	24
ТИКВАТА (<i>CUCURBITA</i> SPP.) – ХРАНИТЕЛНА СТОЙНОСТ И ЗДРАВНИ ПОЛЗИ Павлина Мустакова, Иван Иванов	30
ПЕРСПЕКТИВИ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЦИАНОБАКТЕРИИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА БИ- ОГОРИВА Добромир Йорданов, Галина Йорданова	36
РЕАКЦИИ НА ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ ХИДРОКСИАЛКА- 2,3-ДИЕНОАТИ Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Хюсеин Халим, Серкан Мюмюн, Ивайло Илиев, Ивайло Иванов, Валерий Христов	43
КОМПЛЕКСНО ЕКОЛОГИЧНО И БИОИКОНОФИЗИЧНО ЕМПИРИЧНО ОПИСАНИЕ НА СЪСТОЯНИЕТО НА ЕДИННА СИСТЕМА НООСФЕРА-БИОСФЕРА-ТЕХНОСФЕРА ПОД ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА АНТРОПОГЕННИ ЗАМЪРСИТЕЛИ Михай Петров, Здравка Николаева, Александър Димитров	47
ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА ЗАМЪРСИТЕЛИТЕ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА И ЗДРАВЕТО НА ЧОВЕЧЕСТВО Михай Петров, Здравка Николаева, Александър Димитров	58
КИНЕТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СРЕДНОДЕСТИЛАТНА ФРАКЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИЕ Милена Димитрова, Александър Димитров, Йорданка Ташева	67
ПРИЛОЖЕНИЕ НА КАРТОФЕНИТЕ ОБЕЛКИ КАТО БИОСОРБЕНТ Наталя Ангелова, Александър Димитров, Йорданка Ташева	71
ОСНОВНИ ГРАДИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ПРОЕКТИРАНЕ НА IOT УСТРОЙСТВА Тереза Стефанова	76
ОПАЗВАНЕ НА ПИСМЕНО НАСЛЕДСТВО – СЪДРУЖИЕ МЕЖДУ ИЗКУСТВО И ХИМИЯ Искра Цветанска, Ирена Петева, Веска Лашева, Илиана Камбурова	83

ИЗПОЛЗВАНЕ НА НЕВРОННИ МРЕЖИ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ СИГУРНОСТТА И ПРОЗРАЧНОСТТА В БЛОКЧЕЙНА	86
Евгени Нончев	
ПРИЛОЖЕНИЕ НА ИЗКУСТВЕНИЯ ИНТЕЛЕКТ ЗА ЗАЩИТА ОТ КИБЕРАТАКИ И КИБЕРПРЕСТЪПНОСТ	91
Евгени Нончев	



ТИПОВЕ ПОВЕДЕНИЕ НА ХОРАТА В УСЛОВИЯТА НА ПРИРОДНО БЕДСТВО ЗЕМЕТРЕСЕНИЕ

Сабина Недкова, Пламена Атанасова

TYPES OF PEOPLE'S BEHAVIOR DURING A NATURAL DISASTER EARTHQUAKE

Sabina Nedkova, Plamena Atanasova

ABSTRACT: *A disaster is a destructive natural or man-caused phenomenon that threatens the health and life of people and leads to significant material damages and losses. In terms of the nature of their manifestation and consequences, natural disasters are as different as the causes that provoke them. In this report, a summary of the possible action of people who are direct or indirect witnesses of a natural disaster - an earthquake is made and four behavioral models are formed, based on the four basic temperaments - Melancholic, Sanguinic, Phlegmatic and Choleric, which are assigned to a description of human behavior in the context of the reaction to a critical situation based on two main scales - Emotional Stability- Emotional Un-Stability and Introvert-Extrovert. The behavior of people is considered in the context of a complex of actions and decisions that are part of the "vulnerability" factor of the risk subjects. The conclusions drawn are intended to direct attention to the deepening of crisis prevention and control measures with a focus on human behavior, before, during and after the realization of the unwanted event. In this way, in parallel with the material (technological) barriers - strengthening buildings, creating places with increased earthquake resistance in the event of an earthquake, attention will also be paid to organizational barriers, namely human behavior and education*

Key words: temperament types, earthquake, disaster management

Introduction

Disasters are events with an unexpectedly large, negative effect on the life and health of a large group of people. Regardless of their origin - natural or man-caused disaster, they are characterized with suddenness and large scale, a huge potential for manifesting various types of hazards aimed at people, the environment and its components, resources and living conditions for a long period of time. Disasters known in the history of mankind, with the primary source of natural forces and natural factors of the environment, or so-called natural disasters, are the subject of continuous research with the aim of prevention and reduction of their severity. In this process, the main role is played by: the object of the disaster situation - described by the term "Risk from..." - earthquake, flood, chemical contamination; and the subject of the disaster situation, described with the term "Risk to" - the people subjected to the direct burden of realizing the disaster situation. The main factors that affect the subject of the risk are related to the level of vulnerability that he exhibits. It is a set of all economic, social, cultural and physical characteristics that describe the degree of

sensitivity/vulnerability of a particular person and the hypothesis that if they are higher, the person will be more resilient in the disaster situation, which is the basis of the successfully performed preventive actions. The mental attitude and way of reaction of each person is an essential part of the vulnerability factor and is the basis of forming a response strategy that can save the life of the specific person and that of the people around him.

The conclusions made in the present study aim to direct attention to the deepening of crisis prevention and control measures with a focus on human behavior, before, during and after the realization of the unwanted event. In this way, in parallel with the material barriers - strengthening facilities, creating places with increased earthquake resistance and tools increasing the strength of buildings, in the event of an earthquake, attention will also be paid to organizational barriers, namely human behavior.

Analysis of the results

In this report, a summary of the possible actions of people who are direct or indirect witnesses of a natural disaster - an earthquake is

made and four behavioral models are formed, based on the four basic temperaments - sanguinic, choleric, phlegmatic and melancholic, which are assigned to a description of human behavior in the context of the reaction to a critical situation based on two main factors, according to EN Eysenck's model of the two personality dimensions, forming the model of personality - Extraversion (E) and Neuroticism (N) (Fig. 1), (Eysenck, H. J Transaction publishers). People's behavior is considered in the context of a complex of actions and decisions that are related to active or passive behavior and are part of the "vulnerability" factor of the risk subjects.

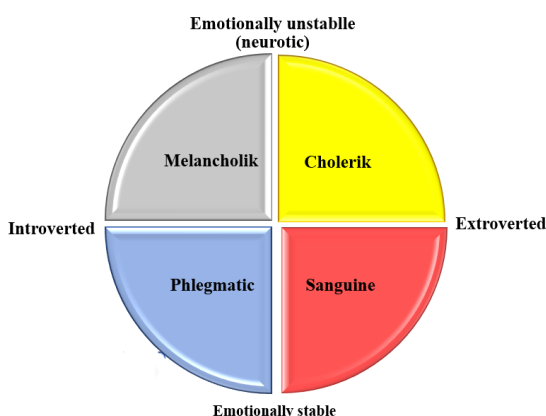


Fig.1. Temperaments description by extraversion (E) and neuroticism (N)

The main two scales that describe a person's temperament, according to Eysenck, are:

- "Extroversion-Introversion. Extroverts are sociable and friendly and tend to be energized by social interactions and quickly bored when alone. Introverted people are more reserved and prefer solitary pursuits; they are often more thoughtful and reflective than extroverts. Both personality types have their strengths and weaknesses.

- Neuroticism - Emotional Stability – Neuroticism is a personality trait characterized by anxiety and insecurity. People high in neuroticism tend to be more lively and reactive to stress, and are also more likely to experience negative emotions such as sadness, anger, and fear. Conversely, emotional stability is their ability to remain calm and composed during times of stress or adversity." (Eysenck's Personality Theory, Tutorials Point)

In risky situations in which an undesirable outcome is expected, people's behavior depends on whether the situation is familiar to the person or not. If it is described by the main components of

risk - probability and severity, then the familiar situation is one in which a person expects a risk with some probability of realization and certain severity of consequences. In this case, a person has some information that means "preparedness", or the ability to respond adequately based on knowledge and skills that have been acquired in advance. Far more frightening are situations unknown to man, risks for which there is no knowledge of the probability of their occurrence and possible severity, nor the way of their impact.

Earthquakes are natural disasters that have accompanied humanity since its inception. With the possibilities of the modern technological environment and the experience on past disasters, people have created ways to increase the stability of buildings and facilities by complying with certain norms and requirements and developing earthquake response skills. These two types of barriers – technological - related to the material security of the risk of destruction during earthquakes and organizational - the behavior of people, in prevention, is the two main ways to influence and minimize losses and victims, and at the same time are the main factors that influence the degree of people's vulnerability. These are the preconditions that can be created before the disaster itself and which are the basis of earthquake risk management.

A research of the Institute of Disaster Prevention at Kyoto University shows that the human behavioral response to fast-onset disasters, including earthquakes, is varied, but the propensities to an active respond increases, parallel with the increasing of the feeling of fear and the vibration (shaking) of buildings. In most documented cases, people's behavior is controlled and rational rather than impulsive, but it depends heavily on education and knowledge gained, training provided, and cultural definitions of appropriate response in crisis situations (Goltz JD, Park H, Nakano G , Yamori K, 2020).

It has been found that earthquake actions are more adequate expressed when people feel the effects of the earthquake more clearly. This is directly related to the fear that accompanies any crisis and unknown situation that requires taking measures to preserve life and health, or entering into an active "fight or flight" mode.

In 2004, the United States Geological Survey (USGS, n.d.) launched the Did You Feel It (DYFI) system, which aims to provide information about the intensity of earthquakes, but based on the observations and sensations of the people involved in them, who log into the USGS

program website in real time if possible (<http://earthquake.usgs.gov/dyfi>), to complete a short questionnaire. Most of the questionnaire items refer to the respondent's observations of the physical and built environment, which can be assigned with the scale of Modified Mercalli Intensity (MMI) level (listed in the last row of Fig. 2) for a given earthquake. However, there are questions that attempt to assess the respondent's location or situation at the time of the earthquake (e.g. inside a building, outside, driving a car, etc.), reaction or state of mind when encountering a shaking (e.g. excited, scared, unresponsive, etc.), and most importantly, the actions taken during the earthquake (eg took cover, ran outside, unresponsive, etc.). These questionnaire items, particularly the actions taken during the reported earthquake, are of considerable interest to social scientists studying natural hazards and have never been analyzed at a scale that would provide insight into how people react during shaking of a great earthquake“ (Goltz JD, at all).

The earthquake we studied, which occurred on 06/02/2023 in central Turkey, is presented in Fig. 2, with a map generated by the United States Geological Survey (USGS) website of “Did you feel it”, based on the recorded responses of 511 people who were plotted in 211 settlements in the district and their feelings of how they felt the earthquake with an epicenter near the town of Kahramanmaraş. It is seen from the figure that people's perceptions of the strength of the earthquake "shaking" and the accompanying destruction, put this large earthquake in the severe category with a feeling of "shaking" - severe and violent. These data coincide with the location of the greatest destruction and the greatest number of victims, namely around the city of Kahramanmaraş and describes the people’s active actions, based on the deep feelings of fear, caused by the felt severe shaking.

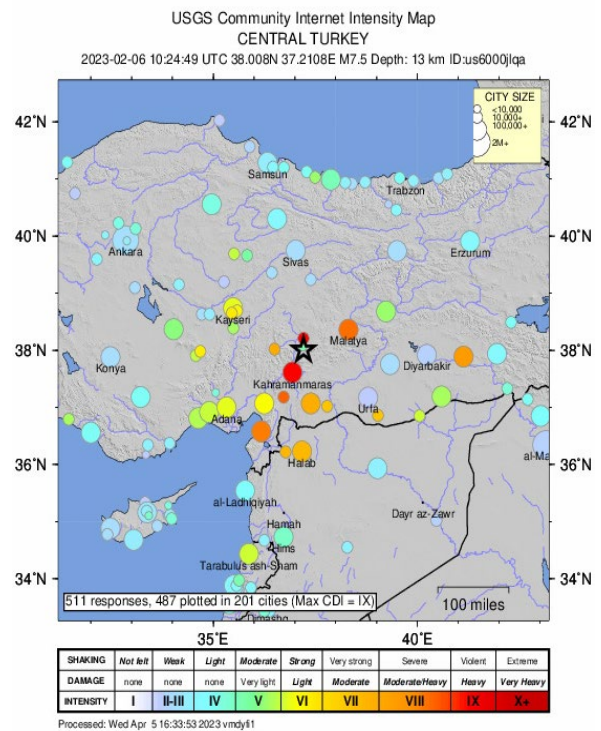


Fig. 2. USGS Intensity map of the earthquake in the region of central Turkey on 02/06/2023, at 10:24:49 UTC, https://earthquake.usgs.gov/product/dyfi/us6000jlqa/us/1680712460242/us6000jlqa_ciim.jpg

The people who were forced to act actively are in the area marked closest to the red color, in which was found the most destruction and victims buried under ruins, but also people rescued even after several days. According to the information from the Bulgarian rescuers who successfully participated in the activities of finding and evacuating survivors (Vlaykov George, Emergency rescue, Plovdiv) the survivors were found in areas (cavities) formed between collapsed walls and solid and relatively strong objects (desks, stoves, sofas, wardrobes made of solid wood, metal structures, etc.), which played the role of supports. Such spaces are called a **rescue triangle**.

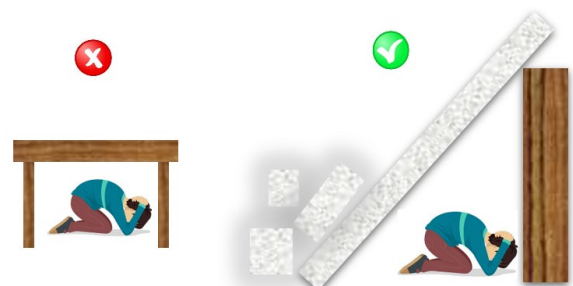


Fig.3 Better rescue/shelter spaces, in case of destruction, during an earthquake

This is largely contrary to the currently leading concepts of sheltering under tables and door frames (**rescue square**). (Fig. 3)

According to earthquake rescue operations, the safest places in the building are:

- interior spaces bordering an elevator shaft or an earthquake disk
- indoor rooms, near large and heavy objects (wardrobes, massive desks and cabinets)
- the last floors of the building;

The most dangerous places in buildings are:

- ground floor
- an elevator
- a staircase
- terrace
- a room near an exterior wall with a window

Actions in a moment of fear and uncertainty, especially with strong situation triggers (noise, darkness, roar, shaking of buildings) which bring a feeling of direct threat to life and health, are based on survival instincts and include previously acquired information that carries solution to the situation within a few seconds. From the sources mentioned above, it became clear that the people's active actions of finding a shelter, rescuing people, leaving the building, etc. are provoked by the feeling that their lives are in danger.

For the purpose of further analysis, we assume that the situation under discussion in this article, concerns earthquakes of high intensity that require action, rather than passively waiting for the threat to pass. Hypothetically, we assume that temperament will manifest itself clearly without the influence of surrounding factors (parents' instinct, the crowd effect). Based on the researched information, about past major earthquakes (magnitude over 5.5 on the Richter scale) and based on the four types of temperament, according to Eysenck's model and their way of reacting based on Emotional Stability/Neuroticism (N) and Extroversion (E), we can outline the following generalizations about the types of disaster-earthquake behavior:

Melancholic - emotionally unstable and introverted

Decision Making: Slow. Thinks more and chooses hard. His natural closed-mindedness and attitude towards an unfortunate confluence of circumstances easily place him in the role of a victim who rather has no clear impulse to actively counteract the situation, pessimist. It will be easier for

him to fall into despair, especially if there are people around him who are also despairing or suffering.

Adequacy of decision: He may have extensive knowledge acquired quietly, consistently and patiently. Based on it and if he allows the opportunity to take an active position, his decisions may be quite adequate. In the event of an earthquake, he is more likely not to head out of the building, but find a way to take shelter indoors, just as he was taught he should, especially if there is someone to guide him. He will try to announce his location if he hears people looking for him.

Effect: Due to the rather negative attitude towards any change, in case of crisis, this temperament should be attached to a more combative and positive person

Phlegmatic - emotionally stable and introverted

Decision Making: Rather slow but with patient assessment of the situation. The strong empathy for others could have the effect of an additional stimulus in a positive way (help directed to another person - injured or helpless). Rather stable behavior and confidence when communicating with others.

Adequacy of decision: As with the phlegmatic, the knowledge needed to adequately evaluate and make a decision to respond, especially if they have seemed interesting to learn, will be enough. He will apply them with more confidence than a melancholic, and will not express his concerns, if any. He may choose active action by leaving the building, or passive action by staying in it, especially if he has someone he is responsible for with him. The speed of decision-making is not a priority, but its usefulness.

Effect: Due to the slow speed at which he makes a decision, there is a chance that he will not immediately turn to the right strategy, but wherever he is, especially if there are people who depend on him, the phlegmatic will actively fight for survival. The time that passes will be to the detriment of his introverted nature and his rather pessimistic attitude towards change.

Choleric - emotionally unstable and extroverted

Decision making: This temperament acts quickly and makes decisions impulsively. Anger can quickly replace the feeling of fear and this imposes a thoughtless and abrupt action. Because of the quick reaction and momentary courage (recklessness), there is a high chance that the decision

that is made and immediately put into action will be correct, especially where speed and timely response are important

Adequacy of decision: Choleric, has a variety of interests that are very extensive, but not always very deep. If he does not have specific knowledge, he will react as the emotion that drives him dictates. He will probably leave the building in the standard way (stairs) and take relatives/children with him. In a short time it will be very effective and the strength and courage of this action can be successful. It can return to the building that is about to be destroyed to save loved ones, or to remove property that may be a prerequisite for risk.

Effect: There is a chance to intuitively choose the right strategy, especially if the situation is short in time and does not require patience and prolonged actions. He can act heroically

Sanguine - emotionally stable and extroverted

Decision Making: Positive and reliable, he will think of others first, adequately assessing the situation and reacting quickly and selflessly. Regardless of the complexity and the unknown, his attention will remain focused on assessing and performing the task of saving others and himself to the best of his ability.

Adequacy of decision: In-depth knowledge of the subject, especially in that part that is related to helping the surrounding and reasonable ways to minimize casualties and losses. It is very possible that he had researched in advance where the most likely evacuation points were in the building. He will choose the safest way and help everyone he can.

Effect: Great opportunity to choose an action that can save people. Courage and adequate, quick thinking, faith in a good outcome and at the same time patience. If he remains, under the ruins, this person will actively try to mark his location and actively fight for his surviving and if possible, help anyone near him.

Conclusion

Human behavior in an event of a crisis is determined by the survival instinct, emotions - fear, anger, rage, but also by knowledge. Regardless of differences, in social characteristics, background and cultural affiliation, a thorough knowledge of the correct actions in crises will enable the choice of behavior that can save one's own life and the

lives of other people. The knowledge obtained after the many disaster situations in the past and nowadays, carry information where vulnerabilities - technological and organizational - can be avoided so as to reduce the number of victims and losses. Humanity will never exist in a world without disasters and crises, but knowledge and appropriate attitude towards them will prepare it to meet them adequately.

Literature

1. Eysenck, H. J. (1967). The biological basis of personality (Vol. 689). Transaction publishers.
2. Goltz JD, Park H, Nakano G, Yamori K, Earthquake ground motion and human behavior: Using DYFI data to assess behavioral response to earthquakes, 2020;36(3):1231-1253. doi:10.1177/8755293019899958.
3. Vlaykov George, Emergency rescue Plovdiv, What to do in an earthquake, On-line lecture <https://www.youtube.com/watch?v=4NyupWpv5tU>

Website

1. Did you feel it, Earthquake hazards program, USGS, Science for a changing world, US Department of the interior, <https://earthquake.usgs.gov/data/dyfi/>
2. Eysenck's Personality Theory, Tutorials Point <https://www.tutorix.com/psychology/eysenck-s-personality-theory>
3. Radkov, Lazar (www.livetofit.com);

Assist. Prof. Sabina Nedkova, PhD
University "Prof. Dr. Asen Zlatarov" -
Burgas
Department: "Technologies, Materials and Materials Science"
Address: Burgas, Prof. Yakimov Street 1
e-mail: sabina_nedkova@abv.bg

Assist. Prof. Plamena Atanasova, PhD
University "Prof. Dr. Asen Zlatarov" -
Burgas
Department: "Technologies, Materials and Materials Science"
Address: Burgas, Prof. Yakimov Street 1
e-mail: pl.veleva@abv.bg



ИЗСЛЕДВАНЕ ЗА КОНСУМАЦИЯТА НА БИОЛОГИЧНО АКТИВНА ХРАНА - ПЧЕЛЕН МЕД ОТ ПОДРАСТВАЩИ И ОБЩЕСТВЕНОТО ЗДРАВЕ

Галина Григорова

RESEARCH ON THE CONSUMPTION OF BIOLOGICALLY ACTIVE FOOD - HONEY FROM ADOLESCENTS AND PUBLIC HEALTH

Galina Grigороva

ABSTRACT: *In this study, the place of honey consumption among students aged 13-14 is examined and the health norms are determined. The benefits of honey consumption date back to ancient times and significantly impact public health. The methods used in the study are statistical analysis, interviews, and questionnaires. The study was conducted in January 2023.*

Keywords: honey, healthy nutrition, students

Introduction

Traditional food including the consumption of biologically active foods such as honey is a major factor in maintaining the optimal health of students. In medicine, rational nutrition is defined as healthy and optimal nutrition, which adequately corresponds to the body's needs for energy and nutrients with a certain quantitative and qualitative composition, satisfying plastic needs and growth, helps maintain optimal body mass, high working capacity and increases the body's resistance to diseases and adverse environmental factors. Lifestyle provides physical and mental health and the creation and development of a healthy and viable generation.[1] The daily consumption of foods such as honey, which contains more than 400 biologically active components in adolescents for which no further processing has been applied, is a good alternative that also contributes to the ecological balance. The name 'honey' shall be used for a sweet product obtained by honey bees *Apis mellifera* from the nectar of plants or from secretions of the living parts of plants. [2] Since ancient times, honey has been known as a product with extremely high energy value and biological activity. In the past, people considered honey to be the only means that could ensure a long and healthy life. Thanks to the development of chemistry, Biochemistry, and microbiology have established the composition of honey and most of the mechanisms of its pharmacological effect on the human body. The antibacterial activity of honey is being intensively studied

and is already successfully used in medicine to treat some wounds, gastrointestinal, liver, etc. Diseases. Specific antimicrobial ingredients have been found in certain types of honey, including oak honeydew honey from our country. [3] Scientific studies have shown that nowadays there is still a growing interest in various species of honey. Anemia - Copper contains iron (vital for hemoglobin), copper (a metal that promotes iron absorption) and manganese (which helps build hemoglobin). Ten volunteers from Dubai take 1.2 g daily. honey per 1 kg. body weight for 2 weeks, blood tests showed a 20% increase in iron content, a 33% increase in copper content and a slight increase in hemoglobin in blood cells.[4] Recommendations are to eat 1. tsp of copper three times a day, in this case, dark copper, which is richer in iron, is preferable. Acne-Honey kills the bacteria of acne. Its high content of sugars pulls the pus from the points of acne, its anti-inflammatory ingredients relieve the skin. The recommendation is to take honey or cream made from honey, three times a day. [5] The antimicrobial ingredients, anti-inflammatory, and antioxidants in honey can help with coughing. Honey makes expectoration easier. In a study by the Pennsylvania State University School of Medicine, 105 children aged 2 to 18 with upper respiratory tract infections and nocturnal cough ate buckwheat honey flavored with dextromethorphan honey or did not take any medication 30 minutes before bedtime. Honey gave the best results. [6] For administration to take 1-2 tsp raw honey three times a day. High

cholesterol level with low-density lipoprotein (LDL-cholesterol), a lifestyle that promotes the oxidation of LDL – cholesterol and perhaps low cholesterol with high-density lipoprotein (HDL-cholesterol) increases the risk of arterial disease, heart attacks and strokes/heart attacks. Honey increases HDL cholesterol. The vitamin B3 contained in it can lower LDL cholesterol and antioxidants help protect LDL cholesterol oxidation. Volunteers 80 obese and 80 others took 80 grams. Honey daily, and as many obese volunteers and volunteers of normal weight did not take honey. After 4 weeks, the honey group had lower total cholesterol and higher HDL cholesterol. Obese honey eaters also had lower LDL cholesterol. [5] The article examines the place occupied by the consumption of honey among schoolchildren at a certain age associated with active growth and development. How often honey is consumed, what kind of honey and from which region, and at what time of the year consume honey more often?

AIM: The article examines the place of honey consumption among students of a certain age, related to active growth and development. How often honey is consumed, what type of honey and from which region, at what time of the year honey is consumed more frequently? The aim of the present study is to make an assessment of the health culture, in terms of balanced nutrition including the consumption of honey in the daily menu, among adolescents in the Burgas region. The research object is 152 students aged between 13-14 years. The research was conducted in January 2023. Statistical analysis, interview, and survey methods were used for the purposes of the research.

Experiment

After collecting the surveys, they were processed and analyzed. MS Excel was used for statistical processing.

Results and discussion

When asked if they consume honey daily, 49% of students aged 13-14 say yes, 46% answer YES, but do not consume it daily and 5% do not. Lighter linden and acacia honey are preferred by 32% of respondents. Honey is preferred by 48% and honeydew honey by 20%. In terms of seasonality, honey is more often consumed by 45% during the winter period, and 55% of respondents report consumption of honey regularly throughout the year. The data obtained are presented in Figures 1 and 2. Data analysis and visualization were done with

MS Excel. They give us information about students' daily consumption of honey and the construction of a healthy diet. The analysis of the data shows that 49% of students consume honey daily. Of which 79% with drinks such as tea and milk and 21% directly. Not consumed at all bee honey 5% of the surveyed students. In terms of seasonality, more than half of the respondents 55% include this biologically active product in their menu throughout the year. The most preferred for consumption is poly floral honey at 48%, followed by 32% lighter and lighter as linden, which by organoleptic characteristics - the color is from light to medium intensity, the aroma is strong and highly specific, the acidity is low, crystallization is slow, sweetness is medium. Acacia honey is one of the most preferred species on the European market due to its valuable organoleptic characteristics: non-crystallizing (due to high fructose content), with a light color and a specific thin aroma. When asked at what time of day 49% of school students eat sweets and 51% in the evening before bedtime. The quality of the honey shell consumed is of utmost importance. The norms for sucrose content in honey is regulated in the Republic of Bulgaria. The sucrose content is up to 5%. The norms in the SMP196 determine the admission of the indicator hydroxymethylfurfural – not more than 80 mg/kg. The regulated requirements determine the admission of the indicator diastatic activity not less than 8 units in the Shade. The requirements laid down in the SMP196 determine the water content of not more than 20 %. Data presented in 2021. In honey's physicochemical studies (sucrose, hydroxymethylfurfural, diastase activity, water content). [7] The classification of health properties of honey is made according to its healing properties, which are used in our country in folk medicine and the given healing benefits in various scientific publications. Honey is a product of living nature, including more than 400 biologically active substances, and is most widely used in modern man's diet. With the development of ancient civilization, honey was used not only as food but also as a healing, cosmetic and preservative. [8] Figure 1 shows that the daily honey users with the answer "yes" are 49% and with "no" they answered 46%. In summary, it can be concluded that those who used the particle "yes" in their answer are 3% more than those who used the particle "no" in their answer. And 5% of respondents do not consume honey. It is important to conduct information campaigns and explain the benefits of honey consumption.

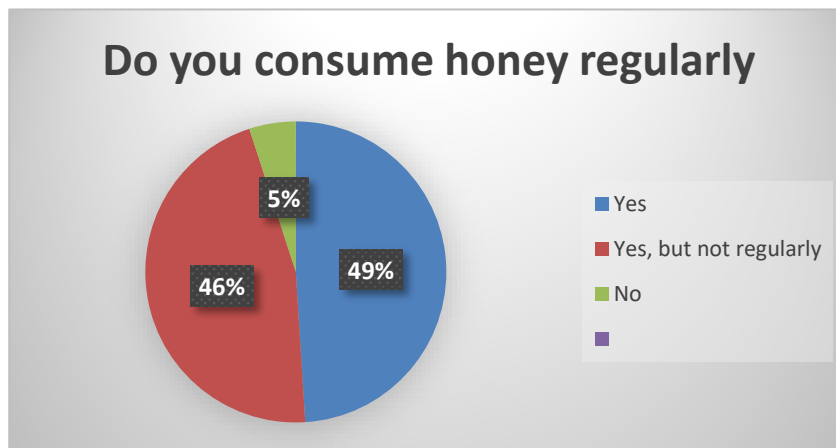


Fig.1. Daily honey consumption for students aged 13-14

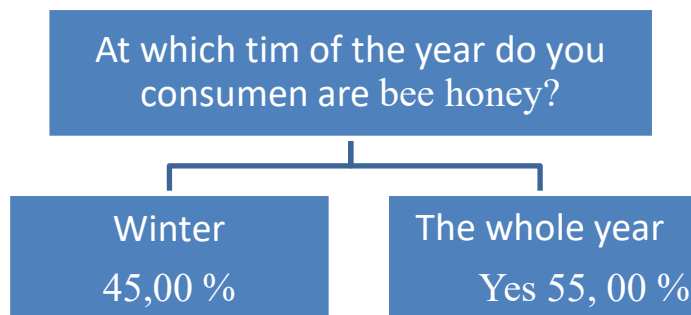


Fig.2. Seasonal consumption of honey

Conclusion

The study aims to inform the population about healthy food choices among schoolchildren. The survey with students during this period shows that the majority take honey regularly throughout the year, which is a key factor for the growth, and development of students and is therefore important for public health. The honey produced in the Republic of Bulgaria has excellent qualities and fully meets the regulatory requirements in Bulgaria. The training presentations that are made in biology classes are also key to improving the health culture associated with honey consumption better awareness and a desire for a better quality of life.

References

1. Garchev R., Manual for practical exercises in Physiology, ARSO Medical Publishing House, Sofia- 2015
2. Ordinance on the requirements for honey intended for human consumption, adopted by Decree No 196 / 28.08.2002, in force from 1 August 2003

3. Dinkov D., Veterinary and sanitary expertise of honey, 2013
4. Journal of Medical food, 2003
5. Stanway Penny., Miracle of Honey Practical Health and BeautyTips,2013
5. Stanway Penny., Miracle of honey Practical tips for health and beauty,2013
6. Archives of Pediatric Adolescent Medicine.
7. Archives of Pediatric Adolescent Medicine, 2007
8. Grigorova G., Health benefits of eating natural honey. Physicochemical analysis of honey, *Annual of Assen zlatarov university, Burgas, Bulgaria, 2021,v. L(1), pp.40-42, ISSN 2603-3968*
9. Baykova, D. – Losing Weight Without Hunger, 2013

Galina Grigorova
 University "Prof dr Asen Zlatarov"
 Department of Biotechnology
 1, Yakim Yakimov Blvd., Burgas, Bulgaria
 galinakirova@abv.bg



**ПРЕВЕНЦИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВОТО НА КАЧЕСТВЕНИ И ЗДРАВΟΣЛОВНИ
МЛЕЧНИ ПРОДУКТИ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕНИ И МИКРОБИОЛОГИЧНИ АНАЛИЗИ
ОТ МЕЖДУЛАБОРАТОРНО СРАВНЕНИЕ НА СУРОВО КРАВЕ МЛЯКО**

Галина Григорова

**PREVENTION FOR THE PRODUCTION OF QUALITY AND HEALTHY DAIRY
PRODUCTS. PHYSICO-CHEMICAL AND MICROBIOLOGICAL ANALYSES FROM AN
INTERLABORATORY COMPARISON OF RAW COW'S MILK**

Galina Grigorova

ABSTRACT: *Milk is the main source of essential substances necessary for a person to be healthy and full. In this study, the correct analysis and evaluation of the results is carried out by participating in an interlaboratory comparison in raw cow's milk. Indicators that are involved are total somatic cells count, freezing point and fats and inhibitors. During the work were carried out physicochemical and microbiological analyzes on sour cow milk in the months of November-December 2022g. The results obtained from microbiological and physicochemical tests were analyzed total somatic cells count, fats, freezing point and inhibitors, all giving information about the quality of sour cow milk.*

Keywords: raw cow's milk, total somatic cell count, fats, freezing point, inhibitors

Introduction

Milk is the main source of essential substances that a person needs to be healthy and whole. Tons of milk are produced and processed into dairy products every day all over the world. Their consumption does not decrease, and manufacturers find new and new ways to shorten the processing process to sell faster. For this reason, the quality of milk must be observed at each stage of its processing – from the cow on the farm to the consumer's refrigerator. The article discusses the participation of a laboratory in an interlaboratory comparison for the study of microbiological and physicochemical analyses, total somatic cell count, fatness and freezing point and inhibitors in raw cow's milk. The study aims to select a suitable organizer who meets the competence criteria for conducting an interlaboratory comparison according to BDS EN ISO/IEC 17043:2010. [1] to analyze and evaluate the results obtained.

Experiment

The microbiological and physicochemical analyzes were done in an accredited laboratory according to BDS EN ISO/IEC 17025:2018 [2] An appropriate organizer was selected, meeting the criteria for comparison proficiency testing

provider according to BDS EN ISO/IEC 17043:2023. Samples were tested for BDS EN ISO 13366-1:2008 Milk. Somatic cell enumeration Part: Microscopic method (Reference method).[3] BDS ISO 19662:2019 Milk. Determination of fat content. Acido - butirometric (Gerber method). [4] BDS EN ISO 5764:2009 Milk. Determination of freezing point. Thermistor cryoscope method. (Reference method). [5] VLM 17 Inhibitors in raw milk based on the Eclipse test. [6]

Results and discussion

The test object is raw cow's milk, analyzed according to verified standard methods and a validated in-house laboratory method. The analysis and assessment of the indicator for the detection of inhibitors (antibacterial substances/veterinary varnish products) are presented in Table 2. The provider has chosen standard supplements, which are widely used in veterinary practice in Bulgaria. Distributed by groups according to their chemical structure are as follows: Oxacillin, Cloxacillin, Ceftiofur from the group of beta-lactam antibiotics (penicillins), incl. Cephalosporins Sulphadimidin- synthetic antimicrobial preparation, from the group of

sulfonamides; Dapsone- an antibiotic from the group of medicinal products not authorized for veterinary use in the EU that should not be used in food-producing animals [7] and a report from the

European Medicines Agency (Categorization of antibiotics in the European Union) The analyzes were made in the month of December 2022. Each sample was analyzed in duplicate.

Table 1. z-score criteria

Criteria	Lockdown
$0,0 < /z/ \leq 2,0$	Satisfactory
$2,0 < /z/ < 3,0$	into question
$z \geq 3,0$	Unsatisfactory

Table 2. Results and evaluation of the obtained results for the establishment of inhibitors (antibacterial substances/veterinary medicinal products)

A sample № 1	A sample № 2	A sample № 3	A sample № 4	A sample № 5	A sample № 6
Oxacillin 30 µg/kg	Blank	Cloxacillin 30 µg/kg	Dapsone 5 µg/kg	Ceftiofur 100 µg/kg	Sulphadimidin 100 µg/kg
AM-2022	AM-2022	AM-2022	AM-2022	AM-2022	AM-2022
Result It settles down	Result It doesn't settle	Result It settles down	Result It settles down	Result It settles down	Result It settles down
Evaluation It settles down	Evaluation It doesn't settle	Evaluation It settles down	Evaluation It settles down	Evaluation It settles down	Evaluation It settles down

Table 3. Analysis and evaluation of the obtained results z – score, the total number of somatic cells, cells /ml

Method	Total number of cells listed	Number of fields listed	Work factor	Results Cells/ml	X-average	Z-score
BDS EN ISO 13366-1	404	22 stripes	11111	204 000	level	- 0,25
	602	10 stripes	11111	669 000	approx	
	610	10 stripes	11111	678 000	200 000	
	408	22 stripes	11111	197 000	201	
					level approx 650 000	- 0,16
					674	

Table 4. Analysis and evaluation of the obtained results z – score, Fats, %

Method	Result of two tests g/100ml	Stay the sample in a water bath at 65 ⁰ ± 0C before reporting	butyrome ter	pipette	z-score
BDS ISO 19662	3,9 3,9	10 minutes	0 -6 %	11 ml	- 0,55

Table 5. Analysis and evaluation of the obtained results z – score, Freezing Point, °C

Method	Result of two tests Freezing point °	Sample quantity	Check before work °C	z-score
BDS EN ISO 5764	- 0,524	2,5 ml	- 0,557	1,00
	- 0,526	2,5 ml	- 0,557	

Regular examination of microbiological and physicochemical indicators of raw cow's milk provides information about the quality of the product, which serves as a raw material in the production of dairy products. Dairy products are an extremely important food product for the life and health of the population of our geographical area. It is important that they are present in every person's menu. Complete proteins are obtained from dietary cottage cheese, sour cow's cheese, skim milk, and yogurt. In our country, prophylactic diets are regulated, including prophylactic foods (milk-fresh or sour, tonic drinks containing pectin), intended for people working in an environment harmful to health. [8] With the highest degree of digestibility up to 96%, hen's egg whites and milk stand out. With a systemic lack of dietary proteins, the metabolism is disturbed, the activity of endocrine glands reduces the body's immune defenses, swellings appear and disturbances in the activity of the central nervous system. The lack of proteins leads to a decrease in body mass, growth retardation or cessation, poor absorption of mineral salts and vitamins.

References

1. BDS EN ISO/IEC 17043:2023 Conformity assessment - general requirements for the competence of proficiency testing providers

2. BDS EN ISO/IEC 17025:2018 General requirements of the competence of testing and calibration laboratories ISO/IEC17025:2017

3. BDS EN ISO 13366-1:2008 Milk. Somatic cell enumeration Part: Microscopic method (Reference method).

4. BDS ISO 19662:2019 Milk. Determination of fat content. Acido-butyrometric (Gerber method).

5. BDS EN ISO 5764:2009 Milk. Determination of freezing point. Thermistor cryoscope method.

6. Internal laboratory method 17 / 2011 Inhibitors in raw milk based on the Eclipse tes

7. Commission Regulation (EU) No. 37/2010 on pharmacologically active substances and their classification with regard to maximum residue levels in food of animal origin

8. Nesterova V., Food hygiene and food legislation 2014

Galina Grigorova
University "Prof dr Asen Zlatarov"
Department of Biotechnology
1, Yakim Yakimov Blvd., Burgas, Bulgaria
galinakirova@abv.bg



ФРЕНСКА ХИМИЧЕСКА РЕВОЛЮЦИЯ

Красимира Станчева

FRENCH CHEMICAL REVOLUTION

Krasimira Stancheva

ABSTRACT: French Revolution period in the history of chemistry is known for reforms in scientific chemistry based on many important discoveries such as Phlogiston theory, Law of conservation formulated by Lavoisier which was rediscovered and demonstrated by Lomonosov. The Chemical Revolution began in 1789 with Lavoisier's publication of the Chemical elements and he introduced the Caloric theory, Scheele and Priestley almost simultaneously discovered, isolated and classified oxygen. Priestley published his work first and became the father of the "element of life". Becelius developed atomic science, created a Dualistic chemical theory of chemical bonding and gave a classification of elements, compounds and minerals, tables for the atomic theory, introduced modern chemical symbols. The formation of organic matter explains with vital force *Vis Vitalis*. Together with other scientists, Bertollet developed a Scientific nomenclature in chemistry.

Key words: french chemical revolution, caloric theory, scientific nomenclature in chemistry.

Introduction

The French Revolution took place from 1789 to 1799, with the main cause being a severe economic crisis in France that caused malnutrition and starvation, as well as related diseases and increased mortality. This period in the history of chemistry is known for reforms in scientific chemistry based on many important discoveries, one of which is the Law of Conservation of Mass (the mass of a substance before and after a reaction is the same). This law was formulated by Lavoisier, but there is evidence that Lomonosov also rediscovered it and demonstrated it experimentally. During this period, chemists Henry Cavendish and Joseph Priestley performed important experiments that proved that air is not an element, but is composed of several gases.

The Chemical Revolution began in 1789 with Lavoisier's publication of **The Chemical Elements**, in which he revealed the composition of air, water and introduced the term oxygen. Lavoisier also explained the process of combustion, disproved the **Phlogiston theory** and introduced the **Caloric theory**, according to which heat is a special substance - heat. In heat exchange, it moves from warmer to colder places (bodies).



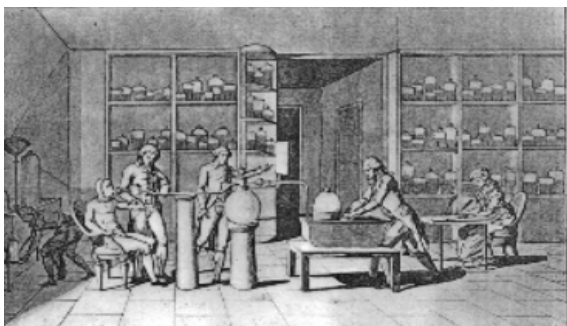
Antoine-Laurent de Lavoisier with his wife (1743-1794), French chemist, member of the Paris Academy of Sciences (1772) and its president (1785), one of the founders of modern chemistry.



oxygen. Lavoisier began his own experiments by carefully measuring all the raw materials and products of the process in a sealed retort (a spherical glass vessel with a curved opening for chemical experiments). Thus, he observed that when mercury is heated, the volume of air in the vessel decreases, and a reddish mercury deposit appears on its walls. In another retort he made the reverse experiment, decomposing the resulting 2.7 g. of mercury deposit into 2.5 g. of mercury and 8 cubic inches of gas. That's how much they had "lost" on the first attempt.

These eight cubic inches of oxygen were called the "**gas of life**." The remaining air in the first retort did not sustain the combustion, and the mouse confined in the same environment died. This is how the gas of "**non-life**" (nitrogen) was discovered. Of course, Lavoisier had no idea how important nitrogen is to living organisms. The important thing is that he unequivocally revealed the essence of combustion - oxidation, connection with oxygen. Thus a cross was made of the **Phlogiston theory**.

Lavoisier's experiments lasted 12 days. In addition, humanity was very lucky that the scientist used mercury, which conveniently oxidizes and deoxidizes under the influence of temperature changes. If Lavoisier had tried another metal, the phlogiston myth might have survived.



Like many other personalities, **Lavoisier** is a unique personality. In his youth, Lavoisier studied law. He received a degree and was at the French bar, but never practiced that profession. He was an active member of the French Royal Academy of Sciences and of the Ferme Generale, an institution familiar with the collection of taxes. As a result, after the French Revolution of 1789, the authorities treated him with deep suspicion. He was eventually arrested with twenty-seven other members of the Ferme Generale. Revolutionary justice may not have been very precise, but it was certainly swift. In just one day (May 8, 1794) all twenty-eight people were tried, found guilty, and

guillotined. Lavoisier is survived by his wife, a very intelligent woman who helped him in his research work.

A request was made to the court to spare Lavoisier's life because of his enormous services to the country and science. The judge rejected the request with the following short remark: "The Republic has no need of geniuses." Much closer to the truth are the words of the great mathematician Lagrange: "It only took a moment to cut off this head, but perhaps for hundreds of years it will not be born another like her." A year and a half later, Lavoisier was rehabilitated.

One of the founders of chemistry is the Swedish chemist **Jons Jakob Berzelius**. He developed atomic science, created a **Dualistic Chemical Theory of Chemical Bonding** and gave a classification of elements, compounds and minerals, tables for the atomic theory, introduced modern chemical symbols. Detects ceria, selenium, thorium, isolates silicon, zirconium, titanium. The formation of organic matter explains with vital force **Vis Vitalis**.



Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) shvedish chemist.

Berzelius developed the system of chemical notation for the elements, in which they, as constituents of each chemical compound, were assigned simple written labels such as H for hydrogen, O for oxygen, or Fe for iron along with their proportions in the chemical compound being labeled with numbers to its chemical elements. Berzelius thus invented the chemical notation system that is still used today, the main difference being that instead of the index numbers used today, Berzelius used superscripts.

Table of Berzelius.

Joseph Louis Proust was a French chemist, a typical representative of the analytical period. His research deals with the **quantitative analysis** of salts of lead, copper, iron, nickel, antimony, cobalt, silver and gold, and also of certain organic compounds such as sugars, ferments, acids. Develops the hydrogen sulfide run of analysis for precipitation of metals. His most important scientific discovery was the **Law of Constancy of Composition** in 1806, which states that the composition of chemical compounds is always constant and does not depend on the amount of starting reactants. An opponent of his theory was **Claude Louis Berthollet**, but in the end the dispute ended in favor of Proust.

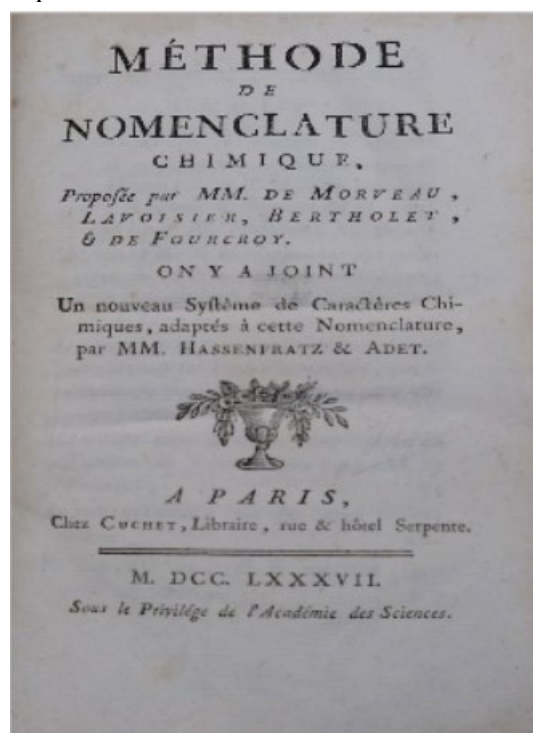


Joseph Louis Proust (1754-1826) french chemist.



Claude Louis Berthollet (1748-1822) french chemist, doctor of medicine, medical practitioner and apothecary.

Berthollet's current research is in the fields of inorganic chemistry and the chemistry of solutions and alloys. He establishes the composition of ammonia, swamp gas - methane, strong acids, hydrogen sulfide, the salts of chlorine and hydrochloric acid, and in particular the Berthollet salt $KClO_3$. It is obtained by passing chlorine Cl_2 through a hot concentrated solution of potassium base KOH . Together with other scientists, he developed a **Scientific nomenclature in chemistry**.



Berthollet was engaged in a long-term battle with another French chemist **Joseph Proust**, on

the validity of the law of definite proportions. While Proust believed that chemical compounds are composed of a fixed ratio of their constituent elements irrespective of the methods of production, Berthollet believed that this ratio can change according to the ratio of the reactants initially taken. Although Proust proved his theory by accurate measurements, his theory was not immediately accepted partially due to Berthollet's authority. His law was finally accepted when Berzelius confirmed it in 1811, but it was found later that Berthollet was not completely wrong because there exists a class of compounds that do not obey the law of definite proportions. These non-stoichiometric compounds are also named *berthollides* in his honor.

In April, 1789 **Berthollet** was elected a **Fellow of the Royal Society** of London. In 1801, he was elected a foreign member of the Royal Swedish Academy of Sciences. In 1809, Berthollet was elected an associate member first class of the Royal Institute of the Netherlands, predecessor of the Royal Netherlands Academy of Arts and Sciences. He was elected an Honorary Fellow of the Royal Society of Edinburgh in 1820 and a Foreign Honorary Member of the American Academy of Arts and Sciences in 1822. Claude-Louis Berthollet's 1788 publication entitled *Méthode de Nomenclature Chimique*, published with colleagues Antoine Lavoisier, Louis Bernard Guyton de Morveau, and Antoine François, comte de Fourcroy, was honored by a Citation for Chemical Breakthrough Award from the Division of History of Chemistry of the American Chemical Society, presented at the Académie des Sciences (Paris) in 2015. A French High School located in Annecy is named after him (Lycée Claude Louis Berthollet).

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 Encyclopedia: Chemistry Subdisciplines.

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

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

24. Asimov A. Short history chemistry. Moscow, ed. Peace, 1983.
25. Baikov G.V. Transmutation chemistries into science. Moscow, ed. Science, 1983.
26. Fawly 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
Prof. Dr. Assen Zlatarov” University,
Department of Chemistry,
8010 Bourgas, Bulgaria
e-mail: krasimiraangelova@abv.bg



СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА МЕД В ПОЧВИ ИЗПОЛЗВАЙКИ ФУКСИН КАТО РЕАГЕНТ

Красимира Станчева, Чанд Паша, Виктория Трифонова

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF COPPER IN SOILS USING FUCHSINE AS REAGENT

Krasimira Stancheva, Chand Pasha, Viktoria Trifonova

ABSTRACT: The utility of fuchsine for the trace spectrophotometric determination of copper(II) is presented. The method is based on two successive chemical reactions: an oxidation of iodide ions to iodine from Cu(II) and an interaction of the liberated iodine with the organic dye fuchsine in acid media. The liberated iodine, equivalent to the analyte, forms a complex with fuchsine having an absorption maximum at λ_{max} 560 nm. The Beer's law is obeyed in the concentration range of 0.5 -6.0 mg/l with a linear regression 0.9995. The method's detection limit, limit of quantification and molar absorptivity are reported as follows: 0.0277 mg/L, 0.0839 mg/L, 5.8×10^4 L/mol cm, respectively. The proposed method is successfully applied for the determination of Cu(II) in soils.

Key words: Copper determination, spectrophotometry, fuchsine, soils

Introduction

Copper is considered either essential or hazardous to life and plays a substantial role in the environment [1-5]. As a micronutrient, copper is responsible for the proper functioning of several metalloenzymes and its deficiency reduces the activity of not only copper containing enzymes but also some enzymes that do not contain copper [4, 6]. The deficiency of copper results in different health problems like anaemia, hair kinky, Wilson disease and jaundice [7].

Apart from the biological activity of copper, major portion of world's production of it is used in electrical equipments, roof sheeting, bronze paints and also finds its applications in agriculture as micronutrient fertilizers, fungicides, and insecticides [6]. Thus the determination of trace amounts of copper in various media is becoming increasingly important.

Several analytical techniques have been used for determination of copper, including atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry, electroanalytical techniques, spectrophotometry, inductive coupled plasma-emission spectrometry, inductive coupled plasma-mass spectrometry, flow injection diode array spectrophotometry and X-ray fluorescence spectrometry [3, 7, 8, 9]. Spectrophotometry methods are often preferred, as they involve inexpensive instrument, less labor-intensive, and provide

comparable sensitivity when appropriate chromogenic reagents are available [1, 6, 10, 11].

Drinking water can comprise 20-25% of dietary copper [12]. The World Health Organization recommends a minimal acceptable intake of approximately 1.3 mg/day [13] and the maximum level of copper in drinking water should not exceed 2 mg/L (2 ppm). The maximum level of copper in soil is 20-80 mg/kg.

Therefore, it is important to develop a cost-effective, sensitive and rapid analytical method for trace determination of copper.

Several methods have been reported for the determination of copper such as voltammetry [14], kinetic spectrophotometry [15] and spectrophotometry [16-20]. Spectrophotometry is essentially a trace analysis technique and is one of the most powerful tools in chemical analysis. It is based on the determination of absorbance of a colored complex formed by the reaction between metal ion and a suitable analytical reagent. Few methods have been reported on the determination of Cu(II) using various ligands by spectrophotometry. Though, the reported spectrophotometric methods [17-20] suffer from one or more disadvantages such as reproducibility, less sensitivity, expensive instrumentation and severe interferences etc. (Table1).

In this work the results obtained in the studies related to the colour reaction between iodine,

equivalent to copper(II), and the reagent fuchsine in acid medium and its analytical utility are presented and discussed.

Experimental

Apparatus

A Thermo Scientific UV-Visible Double Beam Spectrophotometer with 1 cm quartz cell and Specol 11 were used for absorbance measurements of the solutions. The pH is measured using an Expert 001, model 3 (0.1) pH meter/potentiometer (Ekoniks-Expert RF) with a glass electrode.

Reagents and Solutions

All chemicals (Merck, Germany, purity >99%) were of analytical-reagent grade and employed without further purification. Standard copper(II) stock solution of 1 g/L was prepared by dissolving the required amount of copper(II) sulphate (0.3929g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) in 100 ml of distilled water. This stock solution is diluted further, wherever necessary, with distilled water. Hydrochloric acid (2N and 3N), potassium iodide (2%) and 0.01% fuchsine ($\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, 4-[(4-aminophenyl)-

(4-imino-1-cyclohexa-2,5-dienylidene)methyl]aniline hydro-chloride, $M = 337.86 \text{ g/mol}$) were used.

Other reagents are concentrated HNO_3 , concentrated HClO_4 and concentrated HF.

Procedures

Calibration graph

Series of standard solutions with a concentration of 1-10 mg Cu(II)/mL were prepared in 50 mL volumetric flasks by appropriate dilution. Then 1 mL of 2% KJ, 1 mL of 2N HCl are added and the mixture is shaken until a yellow color appears, indicating the liberation of iodine. Then 5 mL of 0.01% fuchsine is added. Add up to the mark and homogenize. After 15-30 minutes absorbance is measured at a wavelength of 560 nm. The scanning of the resulting solutions were made and the absorbance was measured at 560 nm against the corresponding reagent blank. Blank was prepared with the same reagents, but without addition of Cu(II) solution and indicator. The amount of the Cu(II) present in the volume taken was computed from the calibration graph equation.

Table 1. Comparison with the reported methods.

	Reagent Name	λ_{max}	pH	Beer's law, mg/L	ϵ	Remarks	Ref.
1	3- methoxy-4- hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone	462	4	0.2-4.0	2.052×10^4	i) Extraction ii) Time consuming	21
2	2,5-Dihydroxy acetophenone benzoic hydrazone	400	5	0.3-6.0	1.1×10^4	Poor selectivity, less sensitive and more reagent consumption	22
3	p-Methyl isonitroso acetophenone phenyl hydrazone	510	7	0.1-1.0	0.628×10^4	Less sensitive	23
4	2,3,4-trihydroxy acetophenone phenyl hydrazone	385	2.5	0.04-0.64	10.053×10^4	More acidic(pH 2.5)	24
5	Fuchsine	560	2.0	0.5-6.0	5.8×10^4		

Determination of copper in soil samples

The soil material (10 g), previously dried, was crushed in a porcelain mortar and sieved through a non-metallic sieve. It is transferred to an agate mortar and ground again. 1.0 g of soil is weighed in a platinum dish, placed in a muffle furnace and calcined for about 4-5 hours at a temperature of 500 °C. The heated sample is moistened with 1-2 mL of water, 5 mL of conc. HNO₃ and heated on a sand bath at a temperature of 100 °C. until completely dry to remove soil organic matter. The sample was then flooded with 5 mL of conc. HF and 0.5 mL conc. HClO₄. It is again transferred to a sand bath with a temperature of 180-200 °C and evaporated until the absence of liquid. This operation is repeated 3-4 times. After cooling, the residue was poured into 10 mL of 3N HCl, transferred to a sand bath, and heated to near boiling. Then hydrochloric acid solution was transferred to a 50 mL volumetric flask. After tempering at room temperature, it was top up to the mark with water and homogenized. It was filtered through a "blue band" filter.

Pipette 5 mL of the saline-acidic solution. Transfer to a 50 mL volumetric flask. 1 mL of 2% KJ, 1 mL of 2N HCl were added and the mixture was shaken until a yellow color appeared, indicating the evolution of iodine. Then 5 mL of 0.01% fuchsin is added. Add up to the mark and homogenize. After 15-30 minutes absorbance is measured at a wavelength of 560 nm.

The copper content (x) in mg/kg is calculated by the formula:

$$(x) = C_1 \cdot 50 / V_1 \cdot q, \text{ mg/kg}$$

where C₁ is the amount of copper in the soil sample, read from the standard graph, ppm

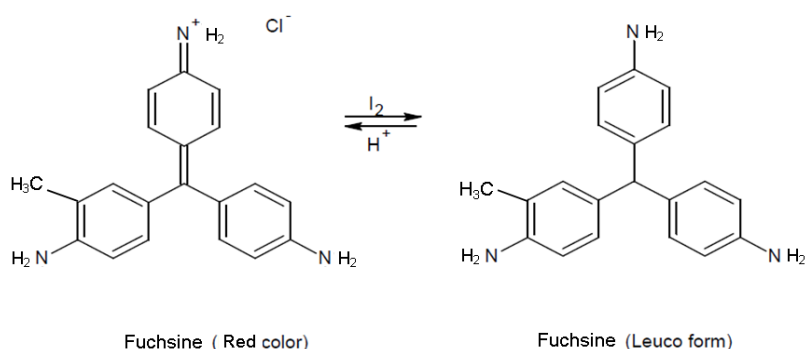


Fig. 2. Reaction scheme of fuchsin - iodine system

Effect of pH and reagent concentration

In the present investigation a cherry-red coloured complex is formed when iodine interacts with fuchsin in an acid medium of pH 2. The effect of iodide concentration and acidity on the reaction system is studied with 2 mg/L copper. The

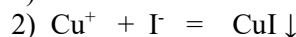
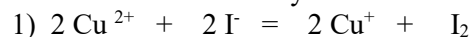
V₁ is the aliquot volume taken from the soil sample, mL

q is the mass of the soil sample taken for analysis, g

Results and Discussion

Absorption spectra

The proposed method involves the liberation of iodine in acid medium by the reactions:



The liberated iodine bleaches the magenta red color of fuchsin. The iodine-fuchsin system (cherry-red complex) exhibits its maximum absorbance at 560 nm (Figure 1). The absorbance is directly proportional to the copper(II) concentration. The colour reaction is instantaneous and the intensity of the colour remained constant for several hours from the initial starting time. The reaction of iodine with indicator is presented in Figure 2.

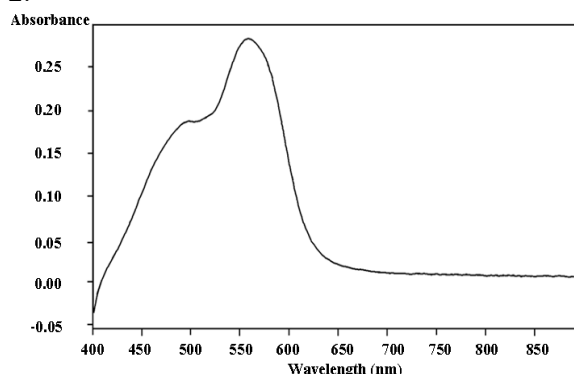


Fig. 1. Absorption spectra of colored species of iodine-fuchsin system (λ_{max} 560 nm)

oxidation of iodide to iodine by copper(II) is effective in the pH range 2.0, which can be maintained by adding 10 mL of 2 N H₂SO₄ in a final volume of 100 ml. The liberation of iodine from potassium iodide in an acidic medium is quantitative. It is found that 10 ml of 2 % KI and 10 ml of

2 N H₂SO₄ are sufficient for the liberation of iodine from iodide by copper. 5 ml of 0.01 % fuch-sine is used for subsequent decolorization.

Adherence to Beer's law

Adherence to Beer's law is studied by measuring the absorbance values of solutions varying copper concentration. Beer's law is obeyed in the range of 0.5–6.0 mg/L of copper(II) (Figures 3 and 4). The molar absorptivity of the system is found to be 5.8×10^4 L/mol cm. The detection limit (LOD = $3.3 \sigma/S$) and quantitation limit (QL = $10\sigma/S$), where σ is the standard deviation of the reagent blank (n=5) and S is the slope of the calibration curve] for copper determination, are found to be 0.0277 μ g/mL and 0.0839 μ g/mL respectively.

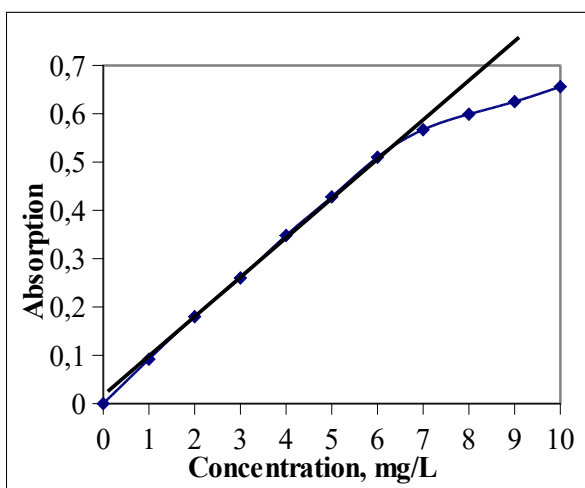


Fig. 3. Graph of ten standard solutions of Cu

Effect of interfering ions

The selectivity of the proposed method was examined by studying the effect of diverse ions on the absorbance of the experimental solution containing fixed amount (2.0 ppm) of copper. It can be seen that large number of common ions did not interfere in the proposed method. The tolerance limits of various foreign ions are given in Table 2.

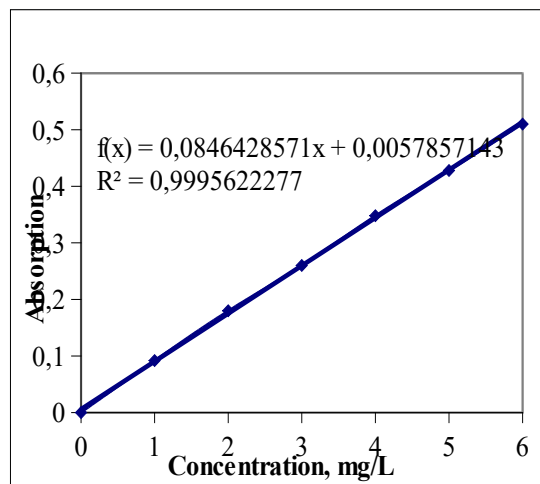


Fig. 4. Calibration graph of six standards

Effect of interfering ions

The selectivity of the proposed method was examined by studying the effect of diverse ions on the absorbance of the experimental solution containing fixed amount (2.0 ppm) of copper. It can be seen that large number of common ions did not interfere in the proposed method. The tolerance limits of various foreign ions are given in Table 2.

Table 2. Effect of interfering ions

Foreign ion	Tolerance limit (μ g/ml)
Ni ²⁺	55
Cd ²⁺	40
Ba ²⁺	100
Fe ³⁺ *	65
Bi ³⁺	200
Al ³⁺	70
Ca ²⁺	200
Co ²⁺	55
Zn ²⁺	200
Tartarate	300
Oxalate	300
PO ₄ ³⁻	150
Sulfate	50
Chromate	200

Applications

The proposed method was applied to the quantitative determination of copper(II) in soils. The results of the analysis are presented in Table 3.

Table 3. Determination of copper(II) in different kind of soils

Samples	Cu(II) found $\bar{x} \pm tS/\sqrt{n}$ (mg/kg)	RSD (%)
Soil 1	21.39 \pm 0.35	1,32
Soil 2	38.29 \pm 0.48	2,45
Soil 3	52.18 \pm 0.38	1,95

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

Conclusions

We present a simple, efficient and rapid spectrophotometric method for the determination of Cu(II) in soils using fuchsine as new reagent. The proposed method offers advantages as good sensitivity, selectivity, reliability, reproducibility, less interference and immediate colour development. The method is found to be quantitative comparable to other standard methods. A number of associated elements don't interfere in the determination of copper. The proposed method is used for the spectrophotometric determination of copper in soil samples.

References

1. Fu D, Yuan D (2007) Spectrophotometric determination of trace copper in water samples with thiomichlersketone. *Spectrochim Acta A* 66:434–437
2. Horstkotte B, Alexovic M, Maya F, Duarte CM, Andruch V, Cerda V (2012) Automatic determination of copper by in-syringe dispersive liquid–liquid microextraction of its bathocuproine-complex using long path-length spectrophotometric detection. *Talanta* 99:349–356
3. Gouda AA, Amin AS (2014) Cloud-point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace quantities of copper in food, water and biological samples. *Spectrochim Acta A* 120:88–96
4. Tarighat MA (2016) Orthogonal projection approach and continuous wavelet transform-feed forward neural networks for simultaneous spectrophotometric determination of some heavy metals in diet samples. *Food Chem* 192:548–556
5. Daniel Admasu, Desam Nagarjuna Reddy and Kebede Nigussie Mekonnen. Spectrophotometric determination of Cu(II) in soil and vegetable samples collected from Abraha Atsbeha,

Tigray, Ethiopia using heterocyclic thiosemicarbazone. *SpringerPlus* (2016) 5:1169

6. Kamble GS, Kolekar SS, Anuse MA (2011) Synergistic extraction and spectrophotometric determination of copper(II) using 1-(2,4-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol: analysis of alloys, pharmaceuticals and biological samples. *Spectrochim Acta A* 78:1455–1466
7. Nalawade RA, Nalawade AM, Kamble GS, Anuse MA (2015) Rapid, synergistic extractive spectrophotometric determination of copper(II) by using sensitive chromogenic reagent N'',N'''-bis[(E)-(4-fluorophenyl) methylidene] thiocarbonohydrazide. *Spectrochim Acta A* 146:297–306
8. Pinto JJ, Moreno C, Garcia-Vargas M (2004) A very sensitive flow system for the direct determination of copper in natural waters based on spectrophotometric detection. *Talanta* 64:562–565
9. Kruanetr S, Tengjaroenkul U, Liawruangrath B, Liawruangrath S (2008) A cleaner and simple spectrophotometric micro-fluidic procedure for copper determination using nitroso-R salt as chromogenic agent. *Spectrochim Acta A* 70:1134–1140
10. Dalman O, Tufekci M, Nohut S, Guner S, Karabocek S (2002) Spectrophotometric determination of copper in pharmaceutical and biological samples with 3-{2-[2-(2-hydroxyimino-1-methylpropylideneamino)-ethylamino]-ethyl-imino}-butan-2-one oxime. *J Pharm Biomed Anal* 27:183–189
11. Sabel CE, Neureuther JM, Siemann S (2010) A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon. *Anal Biochem* 397:218–226
12. Stern B. R., 2007 U-shaped dose-response curve for risk assessment of essential trace elements, Copper as a case study, “*John Wiley and Sons*”, San Francisco.
13. WHO/FAO/IAEA, 1996 Trace Elements in Human Nutrition and Health, “*World Health Organization*”, Geneva.
14. Zhuang J., L. Zhang, W. D. Lu, , R. Zhu, D. Pan, 2011 “Determination of trace copper in water sample by anodic stripping voltammetry at gold microelectrode”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, pp. 4690-4699.
15. Ulusoy H. I., R. Gurkan, M. Akcay, 2011 “Kinetic spectrophotometric determination of trace copper(II) ions by their catalytic effect on

the reduction of brilliant cresyl blue by ascorbic acid”, *Turk J. Chem.*, 35, pp. 599-612.

16. Rekha D., K.Suvaradhan, K. Suresh Kumar, B. Jayaraj, P. Chiranjeevi, 2007 “Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-MHBBPH)”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, pp. 299–310.

17. Ahmed M. J., T. Zannat, 2012 “A simple spectrophotometric method for the determination of copper in some real environmental biological food and soil samples using salicyldehyde benzoyl hydrazone”, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.*, 13, pp. 22-35.

18. Kudapali Y. S., T. Suresh, 2004 “Spectrophotometric determination of copper (II) with 2,4 – Dihydroxybenzophenone benzoic hydrazone”, *Orient. J. Chem.*, 20, pp. 313-316.

19. Lokande R. S., A.S. Jaywant, 1999 “Extractive Spectrophotometric Determination of copper with p-Methylisonitrosoacetophenone-hydrazone”, *Asian J. Chem.*, 11, pp. 1040-1042.

20. Skrikova J., A. V. Loseph, S. Balogh, L. Kocurova, L. Nagy, Y. B. Anovel, 2011 “Environmentally friendly dispersive liquid – liquid micro-extraction procedure for the determination of copper”, *Microchem. J.*, 99, pp. 40-45.

21. Rekha D., K.Suvaradhan, K. Suresh Kumar, B. Jayaraj, P. Chiranjeevi, 2007

22. “Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromo phenyl hydrazone (3,4-MHBBPH)”, *J. Serb. Chem. Soc.*, 72, pp. 299–310.

23. Kudapali Y. S., T. Suresh, 2004 “Spectrophotometric determination of copper (II) with 2,4 – Dihydroxybenzophenone benzoic hydrazone”, *Orient. J. Chem.*, 20, pp. 313-316.

24. Lokande R. S., A.S. Jaywant, 1999 “Extractive Spectrophotometric Determination of copper with p-Methylisonitrosoacetophenone-hydrazone”, *Asian J. Chem.*, 11, pp. 1040-1042.

25. Skrikova J., A. V. Loseph, S. Balogh, L. Kocurova, L. Nagy, Y. B. Anovel, 2011 “Environmentally friendly dispersive liquid – liquid micro-extraction procedure for the determination of copper”, *Microchem. J.*, 99, pp. 40-45.

Krasimira Stancheva, Dr.
Prof. Dr. Assen Zlatarov” University
Department of Inorganic and Analytical Chemistry
8010 Bourgas, Bulgaria
e-mail: krasimiraangelova@abv.bg

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

Badiadka Narayana. Dr.
Mangalore University
Department of Post Graduate Studies and Research in Chemistry
Mangalagangothri 574 199, Karnataka, India.



ТИКВАТА (*CUCURBITA* SPP.) – ХРАНИТЕЛНА СТОЙНОСТ И ЗДРАВНИ ПОЛЗИ

Павлина Мустакова, Иван Иванов

NUTRITIONAL, PHYTOCHEMICAL AND HEALTH BENEFITS OF PUMPKIN (*CUCURBITA* SPP.)

Pavlina Mustakova, Ivan Ivanov

ABSTRACT: Pumpkin is a well-known multifunctional ingredient in the diet, full of nutrients. The fruit of pumpkin is a rich source of primary and secondary metabolites (proteins, carbohydrates, monounsaturated fatty acids, polyunsaturated fatty acids, carotenoids, tocopherols, tryptophan, and phytochemicals). This fruit is traditionally used in many countries as a functional food and provides health-promising properties. The pumpkin is possesses some activities such as wound healing, antimicrobial, anti-inflammatory, antioxidative, and anti-ulcerative properties that have also been confirmed by researchers. This minireview mainly focuses on compiling and summarizing the most relevant literature to highlight the nutritional value, phytochemical potential, and therapeutic benefits of pumpkin.

Key words: pumpkin, phytonutrients, health benefits

Въведение

Здравословното хранене наложи необходимостта от приемане и въвеждане в хранителния режим на човека растителни продукти, които имат в състава си значителни количества антиоксиданти, полифеноли, диетични фибри, витамини, микро- и макроелементи. Сред тези растителни продукти е и тиквата.

Тиквата (*Cucurbita* spp.) е едногодишно растение. Родината ѝ е Южна Америка, откъдето преди векове е интродуцирана в Европа. Тиквата спада към семейство Тикови (*Cucurbitaceae*); към това семейство принадлежат и краставицата, пъпешът, тиквичката и динята. Тя е едногодишно пълзящо растение, което може да се отглежда както на морското равнище, така и на голяма надморска височина. Устойчива е на ниска температура, но не и на силни застудявания.

Тиквените растения са с леко ъгловидни стебла, дълги и кухи дръжки, със сърцевидни листа с дължина между 5 и 25 см. Плодът е овално-елипсоиден с тънка кора, която може да бъде в различни цветови комбинации – от светлозелена до тъмнозелена, оранжева, бяла и кремава. Плодовете обикновено имат твърда кора, а във вътрешността ѝ има множество плоски семена, които са отделени от пулпата, която е с дебелина от около 1-2 см, и е от светлооранжево до тъмнооранжево оцветена.

Днес тиквата е позната в целия свят и има около 800 сорта. Тя присъства в кухнята и културата на почти всички народи по света от древността до наши дни. Освен за храна и украса тя се отглежда и като фуражно растение.

През последните десетилетия се засилва научният интерес към тиквата, провеждат се все повече изследвания върху нейния химичен състав и здравословни ползи. Този интерес потвърждава безспорната ѝ стойност за храненето и човешкото здраве.

Тиквата се счита за полезна за здравето, тъй като в месестата част, семките и кората се съдържат различни биологично активни компоненти, като полизахариди, витамини, растително масло, стероли, протеини и пептиди. Плодът е добър източник на каротеноиди и γ-аминомаслена киселина.

Тиквените семки също се ценят много заради съдържанието на протеини, линолова киселина, фитостероли (антиоксиданти), витамини А, В, С, Е и К, също така и на минерали, като хром, натрий, магнезий, цинк, мед, желязо, фосфор и селен (Yadav et al., 2010; U.S. Department of Agriculture).

В много страни (Америка, Централна Европа, Азия, Близкия изток, Източна Европа) тиквените семки се консумират подобно на фъстъците, пържени в масло и/или осолени. Те са с висока хранителна стойност и набират все

по-голяма популярност като алтернативен източник на полезна за здравето храна. Семената на тиквата се използват като хранителна добавка и функционален компонент за подобрител на вкуса в сосове и супи, кисело мляко и кремове (Montesano et al., 2018; Ardabili et al., 2011).

Наситеният оранжев цвят на тиквата идва от антиоксидантите каротеноиди и най-вече от β -каротина. Той подпомага имунната система и ограничава въздействието на свободните радикали в човешкия организъм. Освен това този плод е нискокалоричен – само 20 калории на 100 грама.

В настоящия обзор се разглеждат хранителните, химичните и здравните аспекти на тиквата (*Cucurbita* spp.).

Нутриенти в тиквата

В редица проучвания се изследва химическият състав и количествата на различни хранителни нутриенти в представители на род Тиква (*Cucurbita* spp) Определени са съдържание на влага, общи протеини, общи липиди, общи сурови влакнини и съдържание на пепел, тези стойности са обобщени в Таблица 4. Идентифицирани са големи количества пектин, минерални соли, каротини, витамини и други вещества в тиквата с ползи за човешкото здраве (Jacobo-Valenzuela et al, 2011).

Cucurbita spp представлява важен източник на витамини (Таблица 3) и е с високо съдържание на каротеноиди, особено β -каротин и лутеин, които са важни в хранителен аспект (Таблица 1). Освен това в състава присъстват и други каротеноиди и ксантофоли, като α -каротин и ζ -каротин, зеаксантин, виолаксантин β -каротин-5,6-епоксид, β -криптоксантин, тараксантин, лутеоксантин, ауроксантин, фитифлуен, невроспорен и неоксантин (Noelia et al., 2011). Химическият състав на тиквата варира в различните видове и сортове, отглеждани в различни региони (Fernández-López et al., 2020). Месестата част и семената са основните ѝ компоненти, които се използват за храна директно или преработени. В пулпата се намират въглехидрати, липиди и протеини (Таблица 1) (Batoool et al., 2022; USDA, 2022; Mateljan, 2022; Noelia et al., 2011). Пулпата е отличен източник на микро- и макроелементи, като калий, фосфат и магнезий (Roongruangsri and Bronlund, 2015; Ceclu et al., 2020) (Таблица 2). Пет органични киселини (лимонена, ябъл-

чена, фумарова, оксалова и винена) са идентифицирани в плода на тиквата. Съдържанието на посочените киселини варира в зависимост от конкретния вид и сорта (Nawirska-Olszańska et al., 2014).

Kulczyński et al. (2019) изследват пулпата на различни сортове тиква и установяват наличието на полифенолни съединения, като фенолни киселини (галова, протокатехинова, *p*-хидроксибензоена, ванилинова, хлорогенова, кафеена, *p*-кумарова, ферулова и синапена киселина) и флавоноиди (рутин, изокверцетин, астрагалин, мирицетин, кверцетин и камферол). В най-големи количества са кафеената киселина (от 17 до 133 mg/ 100g) и рутинът (от 8 до 51 mg/ 100g).

Здравословни ефекти от консумацията на тиква

Изброените биологично активни компоненти имат разнообразни здравни приложения поради изразената си антибактериална (Xie et al., 2013), имуномодулираща, противовъзпалителна, антимулагенна, антинеопластична, против стареене, кардиопротективна, антихелминтна, хепатопротективна и противоракова активност (Таблица 4) (Xie et al., 2013; Xie et al., 2012). Също така се съобщават и следните ползи при хора със захарен диабет и сърдечно-съдови заболявания. Тези здравословни ползи се дължат на съдържащите се в тиквата компоненти, проявяващи антиоксидантна, хипохолестеролемична, хипогликемична активност, и подпомагат редуцията на телесната маса (Patel and Rauf, 2017; Gajewski et al., 2008; Islam et al., 2014; Xie et al., 2012; Adams et al., 2011). Тиквените полизахариди и каротеноиди имат добра способност да улавят свободните радикали в определен диапазон на концентрация (Provesi and Amante, 2015). Способността им да повишават серумните нива на инсулина и да намаляват кръвната глюкоза, показва потенциалната им употреба при контрола на диабета (Patel and Rauf, 2017; Provesi and Amante, 2015). Благодарение на високото съдържание на антиоксиданти, фибри и минерали (Al-Anoos et al., 2015) тиквата се препоръчва за лечение на храносмилателни и чревни разстройства (Dhiman et al., 2009). Тъй като е храна, богата на фибри, тиквата се използва и при лечение на запек (Adams et al., 2011; Chen and Huang, 2019). Ползите за здравето на биоактивните съединения в тиква са обобщени в Таблица 4.

Таблица 1. Основен хранителен състав на тиквена кора, плод и семена за 100 g (Batool et al., 2022; USDA, 2022; Mateljan, 2022; Noelia et al., 2011)

Хранителни вещества	Кора	Пулпа	Семена
Енергина стойност	520,78 kJ	109 kJ	NR
Водно съдържание	89,5%	91,6 %	1,69 %
Общи липиди	1,6 mg	0,1 g	15,82 g
Общи протеини	14,6 mg	1,0 g	9,75
Общи захари	-	1,90g	-
Пепелно съдържание	7,3	0,8 g	1,54 g
Общо фенолно съдържание	-	476,6 mg	-
Диетични фибри	13,3 mg	5-30	1,94 g
Пектин	-	4-29	-
Въглехидрати	12,4 mg	6,5 g	3,45
Общи захари	7,6 mg	2.76 g	NR
β-Каротин	-	3,1 mg	3,6–6,2
α-Каротин	-	4,0 mg	-
Лутеин	-	0,01–2,0 mg	1,0–1,2 mg

Таблица 2. Минерален състав на тиквена кора, плод и семена в милиграми (mg) за 100 g (Batool et al., 2022, Men et al., 2020)

Минерали	Кора	Пулпа	Семена
Калций	435,0–686,6	23-985	14,8
Желязо	5,3–8,4	0,2- 8,4	2,8
Магнезий	251,9–492,7	12–49	190,2
Фосфор	1,4	44	397,6
Калий	1786–3076	23-340	260,9
Натрий	61,6–77,2	1,0	2,2
Цинк	1,8–4,9	0,3-4.0	2,5
Мед	0,2–0,8	0,1-1,0	0,4
Манган	0,3	0,1	1,5
Селен	-	0,3 µg	-

Таблица 3. Витаминен състав на плодове и семена на тиква, mg/100 g (Batool et al., 2022)

Витамини	Пулпа	Семена
Ретинол	0,4	0,02
Аскорбинова киселина	9,0	0,3
Тиамин	0,05	0,03
Рибофлавин	0,1	0,05
Ниацин	0,6	0,28
Пантотенова киселина	0,3	0,06
Пиридоксин	0,06	0,04
Фолиева киселина	0,02	0,01
Токоферол	1,0	0,70
Витамин К	0,001	0,0023

Таблица 4. Биоактивни съединения в *Cucurbita* ssp. и техните биологични активности (Men et al., 2020).

No	Биологична активност	Източник	Съставки в тиквата	Главни резултати
1	Против затлъстяване	Пулпа	Екстракт	Регулация на адипогенните/липогенни транскрипционни фактори
2		Стъбла	Dehydrodiconiferyl alcohol	Митотична клонална експанзия и липогенни гени
3	Антидиабетна	Плод	Тетразахарид-глицерог-ликолипид	Имат глюкозопонижаващи свойства
4	Антихелминтна	Семки	Антипаразитни съединения	Минимална инхибиторна концентрация
5	Противоракова	Семки	-	Намален риск от рак и в четирите локализации
6		Семки	Рибозомоинактивиращ протеин	Потиска растежа на меланомни клетки M21
7		Сок	-	Супресира честотата на аберантни клетки
8		Плод	Ликопен, Каротен, Ликопен, Лутеин Криптоксантин, Зеаксантин	Защита срещу рак на простатата
9	Антибактериална	Пулпа	Водоразтворими полизахариди	Висока антибактериална активност срещу <i>Bacillus subtilis</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> и <i>Escherichia coli</i>
10		Семена	Антибактериални пептиди	Функционални антимикробни вещества. Инхибиране на трансляцията
11	Против умора	Плод	Екстракт	Намалени плазмени нива на лактата, амониевите съединения и на активността на креатин-киназата

Изводи

От изложените данни се вижда, че тиквата има различни ползи за здравето, които могат да бъдат обобщени по следния начин.

Ниско съдържание на калории и високо съдържание на хранителни вещества. Тиквата съдържа около 90% вода и е нискокалорична храна с високо съдържание на полезни вещества. Съдържа повече фибри от кейла, повече калий от бананите и е добър източник на магнезий и желязо (Таблица 2). Също така е чудесен източник на витамин А, С и рибофлавин (В2) (Таблица 3). Нутриционистите предлагат добавянето на тиква към хранителния режим при необходимост от отслабване.

Тиквата играе важна роля при възпалителни заболявания, като артрит, поради своето нестероидно противовъзпалително действие (Vijayalakshmi and Kripa, 2018; Rahman et al., 2019).

Тиквите са изключително богати на β -каротин, свързан с намаляване риска от рак. Проучванията показват, че при хора с по-високи нива на β -каротин в диетата заболяемостта

от рак е по-малко разпространена. β -Каротинът инхибира рака на гърдата според проучване, проведено сред жени в Китай (Yan and Lu, 2015). Друго проучване показва, че има положителна връзка между диета богата на β -каротени и рака на простатата (Yan et al., 2015), а трето разкрива как зеаксантинът задържа развитието на рака на дебелото черво (Okuyama et al., 2014). В комбинация с витамин А и витамин С, наборът за клетъчна защита е пълен.

Големите количества витамин А и витамин С, открити в тиквата, помагат за укрепване на имунната система и защитата на тялото от инфекции, вируси и микроорганизми. Тиквеното масло също може да помогне в борбата с бактериални и гъбични инфекции (Fahim et al., 1995).

Благодарение на високото си съдържание на антиоксиданти, фибри и минерали тиквата се препоръчва за лечение на храносмилателни и чревни разстройства (Amin et al., 2019).

В предклинични проучвания се съобщава за антипаразитно действие и антихелминтен ефект на тиквеното семе (Eagles 1990).

Тиквата може да облекчи депресия, тъй като семената съдържат L-триптофан. (Montesano et al., 2018). Семената също съдържат омега-3 и омега-6 есенциални мастни киселини, които имат широк спектър от здравословни функции в тялото на човека (Amin, et al., 2019).

Тиквата се използва в различни козметични продукти като скрубер за кожа, маска за тяло, масло за тяло, масажно масло, лосион за масажи и суха маска за лице (Yadav et al., 2010).

Полезна е за кожата. Веществата в тиквата могат да предпазят кожата от вредните UV лъчи. Тиквата е отлично ястие, когато искате да предпазите кожата си от слънцето, тъй като естественният β -каротин и витамин Е (токоферол) намаляват увреждането на кожата, забавят процеса на стареене, намаляват риска от развитие на катаракта и предотвратяват растежа на тумора. Доказано е, че витамин С, Е и β -каротинът поддържат здравето на очите и предотвратяват развитието на дегенеративни увреждания (Rahman et al., 2019).

Полезна е за сърцето. Високото количество калий, което се намира в тиквата, е чудесно за сърцето, регулира кръвното налягане и поддържа сърдечносъдовото здраве. Калият е много важен минерал за човешкото тяло и играе основна роля в киселинно-алкалната регулация и баланса на телесните течности. Освен това е основен компонент за функционирането на сърцето, бъбреците, мускулите, нервната и храносмилателната система (Fahim et al., 1995).

Заклучение

В съвременната обстановка, когато човечеството се нуждае от много източници на храна и поради което се прибегва до химизирани и изкуствени продукти и добавки, е важно да се обърне внимание на естествените източници и такива, които имат детоксикиращи качества. Тиквата е един от най-добрите зеленчуци, които отговарят на изискванията на здравословното хранене. Това е вкусна и ценна зеленчукова култура, съдържаща много биологично активни съединения и с изключителни диетични качества.

Литература

1. Adams, G.G., Imran, S., Wang, S., Mohammad, A., Kok, S., Gray, D.A., Channell, G.A., Morris, G.A., Harding, S.E., 2011. The hypoglycaemic effect of pumpkins as anti-diabetic and

functional medicines. *Review. Food Research International*, 44, 862–867.

2. Al-Anoos, I.M., El-dengawi, R., Hasanin, H.A., 2015. Studies on Chemical Composition of Some Egyptian and Chinese pumpkin (*Cucurbita maxima*) Seed Varieties. *Journal of Plant Science and Research*, 2(2), 137

3. Amin, M Z., T. Islam, M R. Uddin, M J. Uddin, M M. Rahman, M A. Satter. 2019. Comparative study on nutrient contents in the different parts of indigenous and hybrid varieties of pumpkin (*Cucurbita maxima* Linn.) *Heliyon*, 5(9), e02462.

4. Ardabili, A.G., Farhoosh, R., Khodaparast, M.H.H., 2011. Chemical Composition and Physicochemical Properties of Pumpkin Seeds (*Cucurbita pepo* Subsp. *pepo* Var. *Styr-iaka*) Grown in Iran. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 13, 1053-1063

5. Batool, M.; Ranjha, M.M.A.N.; Roobab, U.; Manzoor, M.F.; Farooq, U.; Nadeem, H.R.; Nadeem, M.; Kanwal, R.; AbdElgawad, H.; Al Jaouni, S.K.; Selim, S.; Ibrahim, S.A. 2022. Nutritional Value, Phytochemical Potential, and Therapeutic Benefits of Pumpkin (*Cucurbita* sp.). *Plants*, 11, 1394.

6. Ceclul, Liliana, Danut Gabriel Mocanu, Oana Viorela Nistor. 2020. Pumpkin – health benefits, *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 26(3), 241-246.

7. Chen, L., Huang, G. 2019. Antioxidant activities of phosphorylated pumpkin polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules*, 125, 256-261.

8. Dhiman A. K., Sharma, K. D., Attri, S. 2009. Functional constituents and processing of pumpkin: A review. *Journal of Food Science and Technology- Mysore*, 46, 411-417

9. Eagles, JM 1990. Treatment of depression with pumpkin seeds. *Br J Psychiatry* 157, 937–938.

10. Fahim AT, Abd-el Fattah AA, Agha AM, Gad MZ. 1995. Effect of pumpkin-seed oil on the level of free radical scavengers induced during adjuvant-arthritis in rats. *Pharmacol Res.*, 31(1):73-79

11. Fernández-López, J.; Botella-Martínez, C.; Navarro-Rodríguez de Vera, C.; Sayas-Barberá, M.E.; Viuda-Martos, M.; SánchezZapata, E.; Pérez-Álvarez, J.A. 2020. Vegetable Soups and Creams: Raw Materials, Processing, Health Benefits, and Innovation Trends. *Plants*, 9, 1769.

12. Gajewski, M., Radzanowska, J., Danilcenko, H., Jariene, E, Cerniauskiene, J., 2008. Quality of Pumpkin Cultivars in Relation to

Sensory Characteristics. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici*, 36 (1), 73-79

13. Islam, M., Jothi, J.S., Habib, Md.R., Iqbal, A., 2014. Evaluation of Nutritional and Sensory Quality Characteristics of Pumpkin Pies. *International Journal of Emerging Trends in Science and Technology*, 01(07), 1091-1097.

14. Noelia Jacobo-Valenzuela, Maróstica-Junior Mario Roberto, Zazueta-Morales José de Jesús. Gallegos-Infante José Alberto. 2011. Physicochemical, technological properties, and health-benefits of Cucurbita moschata Duchense vs. Cechualca A Review. *Food Research International*, 44(9), 2587-2593.

15. Kulczyński, B.; Gramza-Michałowska, A. 2019. The Profile of Carotenoids and Other Bioactive Molecules in Various Pumpkin Fruits (*Cucurbita maxima* Duchesne) Cultivars. *Molecules*, 24, 3212.

16. Mateljan, G. 2022. Pumpkin Seeds. Available online: <http://www.whfoods.com/genpage.php?tname=foodspice&dbid=82> (accessed on 23 March 2022)

17. Montesano, D., Rocchetti, G., Putnik, P., Lucini, L., 2018. Bioactive profile of pumpkin: an overview on terpenoids and their health-promoting properties. *Current Opinion in Food Science*, 22, 81–87.

18. Nawirska-Olszańska, Agnieszka, Anita Biesiada, Anna Sokół-Łętowska, Alicja Z. Kucharska. 2014. Characteristics of organic acids in the fruit of different pumpkin species. *Food Chem.*, 148, 415-419.

19. Okuyama Y, Ozasa K, Oki K, Nishino H, Fujimoto S, Watanabe Y. 2014. Inverse associations between serum concentrations of zeaxanthin and other carotenoids and colorectal neoplasm in Japanese. *Int J Clin Oncol*. 19(1):87-97.

20. Patel, S., Rauf, A., 2017. Edible seeds from Cucurbitaceae family as potential functional foods: Immense promises, few concerns. Review. *Biomedicine & Pharmacotherapy* 91, 330–337.

21. Provesi, J.G., Amante, E.R. 2015. Carotenoids in Pumpkin and Impact of Processing Treatments and Storage – Chapter 9 in *Processing and impact on active components in food*, edited by Victor Preedy, Academic Press is an imprint of Elsevier,

22. Rahman, M.M., Juahir, H., Islam, M. H., Khandaker, M.M., Ariff, T. M., Mohd, W., wan Nik, N., 2019. Prophetic vegetable Pumpkin, Its impressive health benefits and total analysis. *Bio-science Research*, 16(4), 3987-3999

23. Roongruangsri, W.; Bronlund, J. A 2015. Review of Drying Processes in the Production of Pumpkin Powder. *Int. J. Food Eng.* 11, 789–799.

24. U.S. Department of Agriculture. Pumpkin, cooked, boiled, drained, without salt. <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/168449/nutrients>

25. USDA. Pumpkin, Raw. Available online: <https://fdc.nal.usda.gov/fdc-app.html#/food-details/168448/nutrients> (accessed on 23 March 2022).

26. Vijayalakshmi, S.; Kripa, K.G. 2018. Dietary Approaches in the Management of Rheumatoid Arthritis—A Review. *Int. J. Res. Pharm. Sci.* 9, 958–964

27. Xiao Men, Sun-II Choi, Xionggao Han, Hee-Yeon Kwon, Gill-Woong Jang, Ye-Eun Choi, Sung-Min Park, Ok-Hwan Lee. 2020. Physicochemical, nutritional and functional properties of *Cucurbita moschata*. *Food Sci Biotechnol.* 30(2):171-183.

28. Xie, J., Que, W., Liu, H., Liu, M., Yang, A., Chen, M., 2012. Anti-proliferative effects of cucurmosin on human hepatoma HepG2 cells. *Molecular Medicine Reports*, 5, 196-201

29. Xie, J.1., Wang, C., Zhang, B., Yang, A., Yin, Q., Huang, H., Chen, M., 2013. Cucurmosin induces the apoptosis of human pancreatic cancer CFPAC-1 cells by inactivating the PDGFR- β signalling pathway. *Pharmacological Reports*, 65, 682- 688.

30. Yadav, M., Jain, Sh., et al. 2010. Medicinal and biological potential of pumpkin: An updated review. *Nutrition Research Reviews*, 23, 184–190.

31. Yan B, Lu MS, Wang L, Mo XF, Luo WP, Du YF, Zhang CX. 2015. Specific serum carotenoids are inversely associated with breast cancer risk among Chinese women: a case-control study. *Br J Nutr.*, 115(1):129-37

Павлина Мустакова
Университет по хранителни технологии
Катедра: Кетъринг и хранене
Адрес: бул. „Марица“ 26, Пловдив
e-mail: polimustakova1975@gmail.com

Иван Георгиев Иванов
Университет по хранителни технологии
Катедра: Органична химия и неорганична химия
Адрес бул. „Марица“ 26, Пловдив
e-mail: ivanov_ivan.1979@yahoo.com



ПЕРСПЕКТИВИ И ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЦИАНОБАКТЕРИИ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА БИОГОРИВА

Добромир Йорданов, Галина Йорданова

PERSPECTIVES AND APPLICATION OF CYANOBACTERIA FOR OBTAINING OF BIOFUELS

Dobromir Yordanov, Galina Yordanova

ABSTRACT: *The growing global population requires more energy supplies to improve their quality of life. The cultivation of microalgae or cyanobacteria is a promising way to produce biomass, and from there, a way to obtain biofuels. Cyanobacteria are the most promising source for biofuel production due to their rapid growth, ability to assimilate carbon dioxide and their genetic susceptibility. Also, they don't require fermentable sugars and arable land to grow. The efficiency of photosynthesis and biomass production of cyanobacteria is up to 2 times higher than that of algae and up to 10 times higher than that of plant cultures. The residual cyanobacterial biomass after lipid production can be used to extract high-value products such as animal feed or turned into organic fertilizer.*

Keywords: cyanobacteria, biofuel production, cultivation of microalgae and cyanobacteria

Въведение

Цианобактериите са обещаващ ресурс за синтез на различни химични съединения. В последните години се полагат големи усилия за разширяване на гамата от потенциални продукти, подходящи за производство чрез използване на модифицирани цианобактерии. Цианобактерии от [1] и неговите по-късни подобрения [2], (до широка гама от съединения, включително изопрен [3], етилен [4-7], лактат [8-10], 1-бутанол [11, 12], 2,3-бутандиол [13, 14], изобутиралдехид [15], изобутанол [15, 16], 3-хидроксипутрират [17], и сквален [18, 19].

Изследването на възможностите на цианобактериите за получаване на антибиотици отвори нов хоризонт за откриване на нови лекарства. Някои цианобактерии вътреклетъчно натрупват полихидроксиалканоати (PHA), които са сравними по свойства с полиетилен и полипропилен [20]. Тези биоразградими пластмаси могат да заменят получените от нефт термопласти. Последните изследвания на цианобактериите показаха, че те образуват идеални консорциуми с хемотрофни бактерии и може ефективно да се използва за почистване на замърсени с масло седименти и отпадъчни води [21]. Цианобактериите имат много био-

технологични приложения, като храни, горива, торове, оцветители и производство на различни вторични метаболити, включително токсини, витамини, ензими и фармацевтични продукти [22].

Настоящото литературно проучване описва последните изследвания върху методите за производство на биогорива от трето и четвърто поколение на основата на цианобактерии и показва перспективите при получаването на такива горива в бъдеще.

Общи сведения за цианобактериите и водораслите

Цианобактериите са прокариотни фототрофи, които могат да се открият в почти всички възможни местообитания на земята [23-28]. Те съществуват в различни морфологии, включително едноклетъчни и нишковидни форми [29]. Цианобактериите могат да изпълняват различни режими на метаболизма с капацитет за превключване от един режим на друг [30]. Всички цианобактерии извършват кислородна фотосинтеза, но някои цианобактериални видове могат да преминават към типичната бактериална аноксигенна фотосинтеза чрез използване на сулфид като електро-

нен донор [31]. Проучването на цианобактериите през последните десетилетия се основава до голяма степен върху тяхната морфология и физиология, но сравнително малко е направено за потенциалните им приложения в биотехнологиите. Огромната база данни за разнообразието и физиологията на цианобактериите служи като отлична основа за изследване на техните приложения в биотехнологиите. В през последните няколко години цианобактериите привлякоха много внимание като богат източник на биоактивни съединения.

Нарастващото в глобален мащаб население изисква повече енергийни доставки за подобряване качеството си на живот. Биогоривата са един от източниците за получаване на енергия. Изкопаемите горива се използват като източник на енергия много години, но при изгарянето им се причиняват екологични проблеми, свързани с токсични емисии.

Култивирането на микроводорасли или цианобактерии е перспективен начин за производство на биомаса, а от там и път за получаване на биогорива. През последните няколко десетилетия, най-известният източник на биогорива е растителната биомаса. В момента се увеличават доказателствата, че биомасата от водорасли е подходящ източник за производство на биогорива. Основната характеристика на растенията и водораслите е тяхната способност да фотосинтезират. Фотосинтезата е най-важният процес за натрупване на биомаса - суровина за получаване на биогорива.

Производството на биогорива, получени от водорасли, изисква само слънчева светлина, CO₂ и вода, в резултат на което се получават множество продукти. Производството на биогорива на основата на водорасли е около сто пъти по-голямо от тази на основата на висшите растения. Биомасата от водорасли може да бъде допълнително преработена за производство на биогорива чрез ферментация в присъствието на микроорганизми.

При получаването на биогорива се използват няколко вида водорасли, които имат най-висок потенциал за производство на алтернативни източници на енергия. В момента етанолът, алкохолите, триглицеридите, мастните киселини, липидите, въглехидратите, целулозата и биомасата на организмите се считат за основни източници на биогорива. Правени са много опити за определяне на желаните видове водорасли. Няколко вида водорасли, които имат капацитет за производство на голямо

количество биомаса (по отношение на въглехидрати, протеини, липиди) могат да бъде използвани като алтернативен източник на биоенергия. Например на сухо тегло *Spirulina maxima* има 60-71% w/w протеини, *Porphyridium cruentum* има 40-57% w/w въглехидрати, *Schizochytrium* видовете имат 50-77% w/w липиди. Следователно различните микроводорасли могат да се използват като източник на биомаса при определени условия [32]. В допълнение, микроводораслите могат да произвеждат по-големи количества биодизел от памук или палмови растения [33]. Някои видове зелени водорасли, като *Botryococcus braunii* и *Chlorella protothecoides*, съдържат високи нива на терпеноидни въглеводороди и глицерил липид, които могат да се превърнат във въглеводороди от типа на суров петрол [34]. Тези водорасли също имат голям потенциал за производство на горива като биоетанол, тритерпенови въглеводороди, изобутиралдехид и изобутанол [33]. Дори много видове бактерии като *Escherichia coli* и *Bacillus subtilis* също произвеждат по-високи нива биоалкохол, изопреноиди и производни на мастни киселини. Освен това някои видове бактерии имат уникални свойства да бъдат източник на биогорива, например *Clostridium acetobutylicum* и *Clostridium beijerinckii* са използвани за производството на биогорива чрез ферментация на ацетон-бутанол-етанол [35, 36].

Перспективи за производство на биогорива на основата на цианобактерии

Недостигът на изкопаеми горива и непрекъснатото изменение на климата накараха човечеството да търси алтернативна енергия. Светът в последните години е поставен в енергийна криза поради нарастващото глобално търсене на енергия и климатичните промени, свързани с употребата на петролни горива. Необходимо е спешно да се търсят нови ресурси които предоставят възможности за производство на чиста и зелена енергия.

Изкопаемите горива произвеждат около 85% от световната енергия, така че без намиране на алтернативни енергийни ресурси, бъдещето е немислимо.

Емисиите на CO₂ от изгаряне на класически горива са недостатък, който причинява глобално затопляне и промени в климата. Изгарянето на изкопаеми горива включват SO₂, NO, NO₂, и полициклични аренови въглеводороди.

Напоследък основната цел за получаване на гориво и енергия е да се открие потенциала за производство на биогорива от рециклирането на наличните, евтини и екологични отпадъчни материали.

Биогоривата от първо поколение се извличат от масло, захар или нишесте от хранителни култури. Получените по този начин биогорива, обаче се нуждаят от плодородна земя, вода, пестициди и се конкурират с доставките на храна. Биогоривата от второ поколение се произвеждат от неядлива целулоза и лигноцелулозни селскостопански материали. Въпреки, че този вид биогориво не оказва влияние върху производството на храна, niskият добив и нуждата от земна площ ограничават неговото приложение.

Биогоривата от трето поколение се извличат от еукариотни микроводорасли и прокариотни цианобактерии. Микроводораслите и цианобактериите се считат за най-обещаващите източници за производство на биодизел, поради краткото им време за отглеждане и високото съдържание на масло. Тези фотосинтезиращи микроорганизми имат значителен потенциал за производство на липиди, като суровина за биогориво.

Четвъртото поколение биогорива се основават на биогоривата от трето поколение в комбинация от генно и метаболитно инженерство. Ефективността на фотосинтезата и производството на биомаса от цианобактерии е до 10%, което е по-високо от това на растенията (около 1%) и водораслите (5%). Повечето от традиционните източници, които произвеждат биогорива, са от земни култури, които създават проблем за продоволствената сигурност на света. Производството на биогорива от първо и второ поколение, обаче също е предпоставка за увеличаването на недостига на вода и храни за човечеството. Междувременно третото поколение биогорива, получени от цианобактерии, е в състояние да преодолее съществуващите предизвикателства благодарение на техните бързи темпове на растеж, способност да усвояват CO_2 , високи добиви при екстракция на липиди и способността им да бъдат отглеждани в необработваеми земи. Цианобактериите изглеждат са единствените възобновяеми източници, които са в състояние да произвеждат широка гама от биогорива, включително биоводород, биометан, биоетанол и биодизел [37].

Междувременно много изследвания върху микроорганизмите показват нови шансове за

производство на биогорива от трето поколение. Цианобактериите са микроорганизмите, които се препоръчват като източник на биогорива поради техните изключителни характеристики (висок темп на растеж, високо съдържание на масло, намаляване на CO_2 от атмосферата, гъвкава адаптация и възможността да се отглеждат в необработваеми земи) [38].

Цианобактериите могат да се разглеждат като вид микроводорасли. Те обикновено се наричат синьо-зелени водорасли поради цвета си, както и приликите с микроводорасли. За разлика от микроводораслите, цианобактериите са прокариотни. Цианобактериите са единствените бактерии, които съдържат хлорофил А. Те имат сравнително малък геном и много от тях вече са били напълно секвенирани, така че е лесно да се модифицират генетично техните биологични характеристики с цел повишаване на производителността на биогорива [39]. Подобно на микроводораслите, цианобактериите имат малък размер и растат във водна среда. Те оцеляват в широк температурен диапазон, но повечето са склонни да се развиват при по-високи температури. Цианобактериите могат да растат изобилно при определени условия и това причинява „цъфтеж“, който води до висока мътност във водата [40].

Цианобактериите имат голям потенциал за производство на биогорива поради своята бързина на растеж, способността за усвояване на въглероден диоксид и тяхната генетична податливост. Освен това не изискват ферментируеми захари или обработваема земя за растеж.

Цианобактериите са широко разпространени Грам-отрицателни бактерии с дълга еволюционна история и единствените прокариоти, които извършват подобна на растенията кислородна фотосинтеза. Те притежават няколко предимства като гостоприемници за биотехнологични приложения, включително прости изисквания за растеж, лекота на генетична манипулация и възможност за въглеродно неутрално производство. Използването на фотосинтезиращи цианобактерии за директно превръщане на въглеродния диоксид в биогорива е нова област на интерес. Цианобактериите притежават способността да разграждат замърсителите на околната среда и да премахват тежките метали. Те са обещаващи средства за биоремедиация и пречистване на отпадъчни води. Цианобактериите се характеризират със способността да произвеждат широк спектър

от биоактивни вещества - съединения с антибактериални, противогъбични, антивирусни и противоводораслови свойства, които са от фармацевтично и селскостопанско значение. Няколко вида цианобактерии също са източници на химикали с висока стойност, например пигменти, витамини и ензими.

Цианобактериите, наричани още синьо-зелени водорасли, са най-старите фотосинтезиращи организми на земята, възникнали преди приблизително 2,6–3,5 милиарда години [41]. Те са морфологично разнообразни и съществуват в различни форми включително еноклетъчни, нишковидни, планктонни или бентосни и колониални (коковидни) [42, 43]. Те могат да виреят в широк спектър от екологични местообитания, вариращи от морска, сладководна, до земна среда. Те също са добре известни със способността си да изпълняват различни режими на метаболизъм и способността за бързо превключване от един режим в друг [44]. Всички цианобактерии използват кислородната фотосинтеза, но някои цианобактериални видове може да преминат към сулфидно зависима аноксигенна фотосинтеза [45]. На тъмно или при аноксични условия цианобактериите могат извършват ферментации за генериране на енергия [46]. Някои нишковидни цианобактерии са развили известни специализирани клетки като хетероцисти за извършване на азотно усвояване [47]. В момента много биоиндустриални процеси разчитат на ферментации на хетеротрофни бактерии за получаване на различни вещества като витамини, ензими и аминокиселини. Цианобактериите, чрез фотосинтезата за усвояване на въглероден диоксид в редуцирана форма, са идеални биосинтетични машини за устойчиво производство на различни химикали и биогорива. За разлика от хетеротрофните бактерии, цианобактериите изискват само слънчева светлина, въглероден диоксид, вода и минимални хранителни вещества за растеж, елиминирайки разходите на въглеродни източници и сложни среди за растеж.

Слънчевата светлина е най-достъпният и евтин ресурс на земята и използването на цианобактерии за производството на фини химикали и биогорива от слънчева енергия е перспективен процес. Цианобактериите имат повисоки нива на фотосинтеза и производство на биомаса в сравнение с растенията и могат да преобразуват до 3–9% от слънчевата енергия в биомаса в сравнение с $\leq 0,25$ –3%, постиг-

нати при използването на култури, като царевица и захарна тръстика [48]. Те също така изискват по-малко земя за отглеждане от растенията, което намалява конкуренцията за обработваема земя с култури, предназначени за консумация от човека. Цианобактериите използват въглероден диоксид по време на фотосинтезата и по такъв начин спомагат за постигане на въглеродно неутрален производствен процес. Като прокариоти, цианобактериите притежават сравнително проста генетична основа, която улеснява манипулацията [49]. В допълнение, остатъчните цианобактериални биомаси могат да се използват за извличане на продукти с висока стойност като храна за животни или да се превърнат в органичен тор [50].

Морфологията на цианобактериите е разнообразна, те съдържат еноклетъчни, образувачи колонии и нишковидни форми. Използват се за улавяне на CO_2 , производство на биогориво и за биоремедиация като премахване на фенолни съединения. Получават се различни видове химични съединения създадени от цианобактерии, които включват алкохоли, диоли, въглеводороди, мастни метаболити, протеини, въглехидрати, карбоксилни киселини, терпени, изопрен, токсини, антиоксиданти, пигменти, витамини, водород и метан. Тези метаболитни съединения имат различни приложения в биогоривата, храните, фармацевтиката и козметичната промишленост.

Balasubramanian et al. [51] описват използването на промишлени отпадъчни води за култивиране на цианобактерии. Този начин на използване на отпадъчни води е рентабилна процедура за производство на биогорива от биомаса. Rosgaard et al. през 2012г [52] въвеждат генното инженерство на цианобактерии и растения за биогорива и биохимично производство. Те се фокусират специално върху подобряването на усвояването на въглероден диоксид чрез инженерни методи.

В сравнение с други фотосинтезиращи организми, производството на биогориво на базата на цианобактерии има някои предимства като високото темп на растеж с повече производителност на суровината, по-малко вода и търсене на земя, прости и евтини хранителни изисквания. В допълнение към тези ползи, биогоривата, получени от цианобактерии, са смес от алкани, мастни киселини и мастни алкохоли, подобни на изкопаемите горива.

През последните десетилетия няколко опита са направени за използване на фотосинтезиращи организми като живи инструменти за преобразуване на слънчевата енергия във възобновяема енергия. Четвъртото поколение биогорива са по-екологични, тъй като потреблението на CO₂ от микроорганизми се увеличава чрез методи на генно инженерство. Следователно, четвъртото поколение биогоривата, които абсорбират повече CO₂ намаляват емисиите на парникови газове. През последното десетилетие цианобактериите получиха специално внимание като клетъчни фабрики за производство на биогорива.

Заклучение

1. Микроводораслите и цианобактериите се считат за най-обещаващите източници за производство на биодизел поради краткото им време за отглеждане и високият потенциал за производство на липиди, като суровина за биогориво.

2. Цианобактериите са най-перспективният източник за производство на биогорива поради своята бързина на растеж, способността за усвояване на въглероден диоксид и генетичната си податливост. Освен това те не изискват ферментируеми захари и обработваема земя за растеж.

3. Ефективността на фотосинтезата и производството на биомаса от цианобактерии е до 2 пъти по-висока спрямо тази на водораслите, и до 10 пъти по-висока спрямо тази на растителните култури.

4. Остатъчните цианобактериални биомаси след получаването на липиди могат да се използват за извличане на продукти с висока стойност като храна за животни или да се превърнат в органичен тор.

Литература

1. Deng, M.D., and Coleman, J.R. Ethanol synthesis by genetic engineering in cyanobacteria, (1999), *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 523–528.

2. Dienst, D., Georg, J., Abts, T., Jakorew, L., Kuchmina, E., Börner, T., et al. Transcriptomic response to prolonged ethanol production in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803, (2014), *Biotechnol. Biofuels* 7, 21.

3. Lindberg, P., Park, S., and Melis, A. Engineering a platform for photosynthetic isoprene production in cyanobacteria, using *Synechocystis* as the model organism, (2010), *Metab. Eng.* 12, 70–79.

4. Takahama, K., Matsuoka, M., Nagahama, K., and Ogawa, T. Construction and analysis of a recombinant cyanobacterium expressing an achromosomally inserted gene for an ethylene-forming enzyme in *Synechocystis*, (2003), *J. Biosci. Bioeng.* 95, 302–305.

5. Guerrero, F., Carbonell, V., Cossu, M., Correddu, D., and Jones, P.R. Ethylenesyn is a cis-acting regulated expression of recombinant protein in *Synechocystis* sp. PCC6803, (2012), *PLoS ONE* 7:e50470.

6. Ungerer, J., Tao, L., Davis, M., Ghirardi, M., Manessa, P.-C., and Yu, J. Sustained photosynthetic conversion of CO₂ to ethylene in recombinant cyanobacterium *Synechocystis* 6803, (2012), *Energy Environ. Sci.* 5, 8998–9006.

7. Jindou, S., Ito, Y., Mito, N., Uematsu, K., Hosoda, A., and Tamura, H. Engineered platform for bioethylene production by a cyanobacterium expressing a chimeric complex of plant enzymes, (2014), *ACS Synth. Biol.* 3, 487–496.

8. Angermayr, S.A., Paszota, M., and Hellingwerf, K.J. Engineering a cyanobacterial cell factory for production of lactic acid, (2012), *Appl. Environ. Microbiol.* 78, 7098–7106.

9. Joseph, A., Aikawa, S., Sasaki, K., Tsuge, Y., Matsuda, F., Tanaka, T., et al. Utilization of lactic acid bacterial genes in *Synechocystis* sp. pcc 6803 in the production of lactic acid, (2013), *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 77, 966–970.

10. Varman, A.M., Yu, Y., You, L., and Tang, Y.J. Photoautotrophic production of lactic acid in an engineered cyanobacterium, (2013b), *Microb. Cell Fact.* 12, 117.

11. Lan, E.I., and Liao, J.C. Metabolic engineering of cyanobacteria for 1-butanol production from carbon dioxide, (2011), *Metab. Eng.* 13, 353–363.

12. Lan, E.I., and Liao, J.C. ATP drives direct photosynthetic production of 1-butanol in cyanobacteria, (2012), *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109, 6018–6023.

13. Oliver, J.W.K., Machado, I.M.P., Yoneda, H., and Atsumi, S. Cyanobacterial conversion of carbon dioxide to 2,3-butanediol, (2013), *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 110, 1249–1254.

14. Savakis, P.E., Angermayr, S.A., and Hellingwerf, K.J. Synthesis of 2,3-butanediol by *Synechocystis* sp. PCC6803 via heterologous expression of a catabolic pathway from lactic acid and enterobacteria, (2013), *Metab. Eng.* 20, 121–130.

15. Atsumi, S., Higashide, W., and Liao, J.C. Direct photosynthetic recycling of carbon dioxide

- to isobutyraldehyde, (2009), *Nat. Biotechnol.* 27, 1177–1180.
16. Varman, A.M., Xiao, Y., Pakrasi, H.B., and Tang, Y.J. Metabolic engineering of *Synechocystis* sp. Strain PCC6803 for isobutanol production, (2013a), *Appl. Environ. Microbiol.* 79, 908–914.
 17. Wang, W., Liu, X., and Lu, X. Engineering cyanobacteria to improve photosynthetic production of alka(e)nes, (2013), *Biotechnol. Biofuels* 6, 69.doi:10.1186/1754-6834-6-69.
 18. Englund, E., Pattanaik, B., Ubhayasekera, S.J.K., Stensjö, K., Bergquist, J., and Lindberg, P. Production of squalenein *Synechocystis* sp. PCC6803, (2014), *PLoS ONE* 9:e90270.
 19. Knoop, H. and Steuer, R. A computational analysis of stoichiometric constraints and trade-offs in cyanobacterial biofuel production, (2015), *Frontiers in Bioeng. and Biotechnol.* Volume 3, Article 47.
 20. Steinbüchel, A., Fuchtenbusch, B., Gorenflo, V., Hein, S., J ossek, R., Langenbach, S. and ehm, B.H.A. Biosynthesis of polyesters in bacteria and recombinant organisms, (1997), *Polymer Degrad Stabil* 59, 177–182.
 21. Abed, R.M.M. and Koöster, J. The direct role of aerobic heterotrophic bacteria associated with cyanobacteria in the degradation of oil compounds, (2005), *Int Biodeterior Biodegrad* 55, 29–37.
 22. Abed, R.M.M., Dobretsov, S. and Sudesh, K. Applications of cyanobacteria in biotechnology, (2009), *J. of Appl. Microbiology*, 106, 1–12.
 23. Ferris, M.J., Muyzer, G. and Ward, D.M. Denaturing gradient gel electrophoresis profiles of 16S rRNA-defined populations inhabiting a hot spring microbial mat community, (1996), *Appl Environ Microbiol* 62, 340–346.
 24. Ward, D.M., Santegoeds, C.M., Nold, S.C., Ramsing, N.B., Ferris, M.J. and Bateson, M.M. Biodiversity within hot spring microbial mat communities: molecular monitoring of enrichment cultures, (1997), *Antonie Van Leeuwenhoek* 71, 143–150.
 25. Nuöbel, U., Garcia-Pichel, F., Kuöhl, M. and Muyzer, G. Quantifying microbial diversity: morphotypes, 16S rRNA genes, and carotenoids of oxygenic phototrophs in microbial mats, (1999), *Appl Environ Microbiol* 65, 422–430.
 26. Nuöbel, U., Garcia-Pichel, F., Clavero, E. and Muyzer, G. Matching molecular diversity and ecophysiology of benthic cyanobacteria and diatoms in communities along a salinity gradient, (2000), *Environ Microbiol* 2, 217–226.
 27. Abed, R.M.M. and Garcia-Pichel, F. Long-term compositional changes after transplant in a microbial mat cyanobacterial community composition revealed using a polyphasic approach, (2001), *Environ Microbiol* 3, 53–62.
 28. Garcia-Pichel, F. and Pringault, O. Cyanobacteria track water in desert soils, (2001), *Nature* 413, 380–381.
 29. Castenholz, R.W. Phylum BX. Cyanobacteria. Oxygenic photosynthetic bacteria. In *Bergey's Manual of Systematic Bacteriology*. Volume 1: The Archaea and the Deeply Branching and Phototropic Bacteria ed. Garrity, G., Boone, D.R. and Castenholz, R.W. pp. 474–487, (2001), New York: Springer-Verlag.
 30. Stal, L.J. Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities, (1995), *New Phytol* 131, 1–32.
 31. Cohen, Y., Jørgensen, B.B., Revsbech, N. P. and Poplawski, R. Adaptation to hydrogen sulfide of oxygenic and anoxygenic photosynthesis among cyanobacteria, (1986), *Appl Environ Microbiol* 51, 398–407.
 32. Razaghifard, R. Algal biofuels, (2013), *Photosynth Res*;117:207-19.
 33. Singh, A., Nigam, P.S., Murphy, J.D. Renewable fuels from algae: an answer to debatable and based fuels, (2011), *Bioresour Technol*;102:10-6.
 34. Tran, N.H., Bartlett, J.R., Kannangara G.S.K., Milev, A.S., Volk, H., Wilson, M.A. Catalytic upgrading of biorefinery oil from microalgae, (2010), *Fuel*;189:265-74.
 35. Gronenberg L.S., Marcheschi R.J., Liao J.C. Next generation biofuel engineering in prokaryotes, (2013), *Curr Opin Chem Biol*;17:462-71.
 36. Rodionova, M.V., Poudyal, R.S., Tiwari, I., Voloshin, R.A., Zharmukhamedov, S.K., Nam, H.G., Zayadan, B.K., Bruce, B.D., Hou, H.J.M., Allakhverdiev, S.I. Biofuel production: Challenges and Opportunities, (2017), *International J of Hydrogen Energy*, 42, 8450–8461.
 37. Farrokh, P., Sheikhpour, M., Kasaeian, A., Asadi, H., Bavandi, R. Cyanobacteria as an eco-friendly resource for biofuel production, (2019), *A critical review Biotechnology Progress*; e2835.
 38. Gouveia, L., Oliveira, A.C. Microalgae as a raw material for biofuels production, (2009), *J. Ind. microbiol. Biotechnol.* 36, 269–274.
 39. Quintana, N., Van der Kooy, F., Van de Rhee, M.D., Voshol, G.P., Verpoorte, R. Renewable energy from cyanobacteria: energy production optimization by metabolic pathway

engineering, (2011), *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 91, 471–490.

40. Nguyen, M.A., Hoang, A.L. A review on microalgae and cyanobacteria in biofuel production, (2016), *Economics and Finance*. hal-01383026.

41. Hedges, S.B., Chen, H., Kumar, S., Wang, D.Y., Thompson, A.S. and Watanabe, H. “A genomic timescale for the origin of eukaryotes,” (2001), *BMC Evolutionary Biology*, vol. 1, article 4, 10pages.

42. Whittonand, B.A., Potts, M. “Introduction to the cyanobacteria,” in *The Ecology of Cyanobacteria: Their Diversity in Time and Space*, B. A. Whitton and M. Potts, Eds., pp. 1–11, (2000), Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands.

43. Burja, A.M., Banaigs, B., Abou-Mansour, E., Grant Burgess, J. and Wright, P.C. “Marine cyanobacteria—a prolific source of natural products,” (2001), *Tetrahedron*, vol. 57, no. 46, pp. 9347–9377.

44. Stal, L.J., “Physiological ecology of cyanobacteria in microbial mats and other communities,” (1995), *New Phytologist*, vol. 131, no. 1, pp. 1–32.

45. Cohen, Y., Jorgensen, B.B., Revsbech, N.P. and Poplawski, R. “Adaptation to hydrogen sulfide of oxygenic and anoxygenic photosynthesis among cyanobacteria,” (1986), *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 51, no. 2, pp. 398–407.

46. Stal, L.J. and Moezelaar, R. “Fermentation in cyanobacteria,” (1997), *FEMS Microbiology Reviews*, vol. 21, no. 2, pp. 179–211.

47. Capone, D.G., Burns, J.A., Montoya J.P., et al. “Nitrogen fixation by *Trichodesmium* spp.: an important source of new nitrogen to the tropical and subtropical North Atlantic Ocean,” (2005), *Global Biogeochemical Cycles*, vol. 19, no. 2, Article IDGB2024, pp. 1–17.

48. Dismukes, G.C., Carrieri, D., Bennette, N., Anyev, G.M. and Posewitz, M.C. “Aquatic

phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels,” (2008), *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 19, no. 3, pp. 235–240.

49. Koksharova O. and Wolk, C. “Genetic tools for cyanobacteria,” (2002), *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 58, no. 2, pp. 123–137.

50. Lau, N-S., Matsui, M. and Abdullah., A. Al-A. *Review Article* Cyanobacteria: Photoautotrophic Microbial Factories for the Sustainable Synthesis of Industrial Products, (2015), Hindawi Publishing Corporation, Bio Med Research International, Volume, Article ID 754934, 9 pages.

51. Balasubramanian, L., Subramanian, G., Nazeer, T.T., Simpson, H.S., Rahuman, S.T., Raju, P. Cyanobacteria cultivation in industrial wastewaters and biodiesel production from their biomass: a review, (2011), *Biotechnol Appl Biochem*;58(4):220-225.

52. Rosgaard, L., de Porcellinis, A.J., Jacobsen, J.H., Frigaard, N-U., Sakuragi, Y. Bioengineering of carbon fixation, biofuels, and biochemicals in cyanobacteria and plants, (2012), *J Biotechnol*;162(1):134-147.

Доц. д-р Добромир Иванов Йорданов
Зам. Декан на факултет по обществени науки,
Катедра „Индустиални технологии и мени-
джмънт“

Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас
dobromirj@abv.bg

Гл. ас. д-р Галина Йорданова
Катедра „Биотехнология“
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас
burdelova@abv.bg



РЕАКЦИИ НА ЦИКЛОИЗОМЕРИЗАЦИЯ НА ФОСФОРИЛИРАНИ ХИДРОКСИАЛКА-2,3-ДИЕНОАТИ

Хасан Хасанов, Исмаил Исмаилов, Ивайло Парушев, Хюсеин Халим, Серкан Мюмюн,
Ивайло Илиев, Ивайло Иванов, Валерий Христов

CYCLOISOMERIZATION REACTIONS OF PHOSPHORYLATED HYDROXYALKA-2,3-DIENOATES

Hasan Hasanov, Ismail Ismailov, Ivaylo Parushev, Husein Halil, Serkan Mumun,
Ivaylo Iliev, Ivaylo Ivanov, Valerij Christov

ABSTRACT: This chapter discusses the reactions of 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates with protected or unprotected hydroxy group involving 5-endo-trig cyclizations. 4-Phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates were smoothly converted into the corresponding 4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates by using 5 mol% of a silver salt as a catalyst in the 5-endo-trig cycloisomerization reaction.

Key words: 4-Phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates; silver catalyzed cycloisomerization; 2,5-dihydrofurans.

Introduction

Allenes are versatile building blocks with broad applications in modern synthetic chemistry, and have attracted continuous attention over the past few decades due to their unique cumulene structure and unusual biological activities. Allenes are extremely important subunits in a variety of natural products and pharmaceutical molecules. [1,2] Phosphorylated allenes including allenyl phosphonates and phosphine oxides are an important class of allene-containing, extremely versatile reagents in organic chemistry, especially for the preparation of structurally diverse organophosphorus compounds and phosphorus heterocyclic compounds.[3]

Several recent articles on allenyl phosphonates and phosphine oxides concerning synthesis, and various cyclization reactions have appeared in order to show that the resulting allenes are very attractive synthetic building blocks due to the versatile reactivity.[4]

Acyclic analogs of nucleotides containing an allenic skeleton were prepared by Brel and coworkers [5] directly from alcohols by Horner-Mark [2,3]-sigmatropic rearrangement of unstable propargylic phosphites.

On the other hand, literature data on the reactions of phosphorylated allenes (phosphonates,

phosphinates, and phosphine oxides) with electrophilic reagents show that depending on the structure of the starting allenic compound as well as the type of the electrophile, the reactions proceed with cyclization of the allenic system bearing phosphoryl group ($O=P-C=C=C$) to give heterocyclic compounds in most cases.[6,7]

Furan-2(5*H*)-ones (γ -lactones) are important intermediates in organic synthesis [8] and much attention has been paid to the development of efficient and diverse synthetic methods for construction of this five-membered ring system.[8] Among these, cyclization involving allenecarboxylic acids and their derivatives, the so-called lactonization reaction, is one of the most efficient pathways.[9] α -Allenecarboxylic acids and their esters, disubstituted on the γ -carbon atom, underwent electrophilic attack on the central atom and ring closure to furan-2(5*H*)-ones when treated with electrophile.[9]

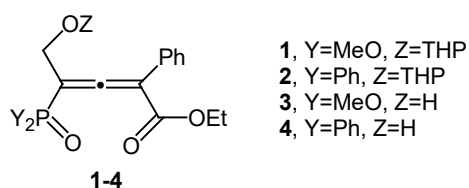
Our long-standing research program focuses on the synthesis[10] and the development of efficient cyclization reactions of trifunctionalized allenes. More specifically, our attention is drawn to 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates as 1,1,3-trifunctionalized allenes that comprise a phosphoryl, an ethoxycarbonyl and a hydroxymethyl group. The applications of these groups as temporary transformers of chemical reactivity of the allenic system in the synthesis of heterocyclic

compounds are of particular interest. These molecules can be considered a combination of an allenephosphonate or allenyl phosphine oxide, an allenecarboxylate and a hydroxyallene and they are supposed to have different reactivity profiles in cyclization reactions. In a continuation to our communications[10] on the synthesis and cyclization reactions of the bifunctionalized allenes, in this chapter, we present recent results of our studies dedicated toward the cycloisomerization reactions of a library of 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates, which improve the scope of this method for synthesis of heterocyclic compounds.

Results and Discussion

Synthesis of the 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates 1–4

We applied a convenient, efficient atom economical and regioselective four-step method to achieve a range of the 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates 1–4.[10]



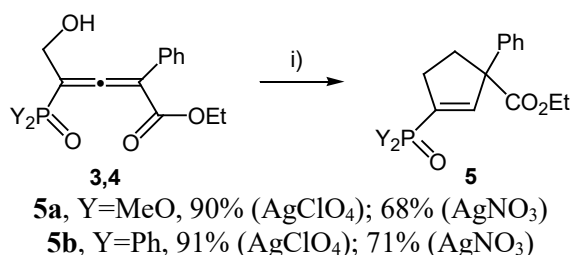
The allenylphosphonates **1** and **3** and allenyl phosphine oxides **2** and **4** isolated in preparative amounts allowed us to study its chemical behavior in the reactions with electrophilic reagents and the silver-catalyzed cycloisomerization reactions. The present chapter is a recent part of our long-term objective to investigate both the scope and the limitations of the cycloisomerization reactions of the trifunctionalized allenes, namely the phosphorylated hydroxyallenecarboxylates.

Silver-catalyzed cycloisomerization of the 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates 3 and 4

The next step in our study was to explore the possibilities of the cycloisomerization reaction of the above 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates **3** and **4** in the presence of silver salts as catalysts. We conducted the reaction under the optimized reaction conditions determined in the similar reactions of the phosphorylated (\square -hydroxy)- and (\square -hydroxy)allenes[11] earlier - solvent methylene chloride, 5 mol% catalyst and room temperature. The reaction occurred via a 5-

endo-trig cyclization to give the 4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates **5** (Scheme 1).

The results are explicit enough - a catalytic 5-endo-trig cycloisomerization occurs and the hydroxy group participates as an internal nucleophile to give the 4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates **5** in good yields in the silver-catalyzed cycloisomerization reaction of the 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates **3** and **4**.



Scheme 1. Synthesis of the 4-phosphoryl-2,5-dihydrofuran-2-carboxylates **5** by silver-catalyzed cycloisomerization of the 4-phosphorylated 5-hydroxypenta-2,3-dienoates **3** and **4**. Reagents and Conditions: i) Method A: AgClO₄ (5 mol%), CH₂Cl₂, rt, stirring in the dark 7 h (for **5a**) and 9 h (for **5b**), work-up (NaCl, CHCl₃, Na₂SO₄), column chromatography; Method B: 40:60 water/acetone with CaCO₃ (1 mol%), AgNO₃ (10 mol%), rt, stirring in the dark 12 h (for **5a**) and 15 (for **5b**), work-up (Et₂O, NaCl, MgSO₄), column chromatography.

Conclusion

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

Due to the easy availability of starting materials, the convenient operation and mild conditions, the readily availability of the reagents and catalysts, the good yields and the usefulness of the heterocyclic compounds prepared, the cyclization reactions may show potential and will be useful in organic synthesis as well as in their application in target-oriented synthesis. Further investigation on the chemistry of other trifunctionalized allenes for the synthesis of different heterocyclic systems is being intensively carried out in our laboratory.

Acknowledgment

We gratefully acknowledge the financial support by Research Fund of the Konstantin Preslavsky University of Shumen (Project No. RD-08-122/2023).

This work was supported by European Regional Development Fund and the Operational Program "Science and Education for Smart Growth" under contract UNITE № BG05M2OP001-1.001-0004 (2018-2023).

References

- [1] (a) Schuster, H. F.; Coppola, G. M. Allenes in Organic Synthesis; *Wiley: New York*, **1984**; (b) Krause, N.; Hashmi, A. S. K., Eds. Modern Allene Chemistry; *Wiley-VCH: Weinheim*, **2004**; (c) Brasholz, M.; Reissig, H.-U.; Zimmer, R. Sugars, Alkaloids, and Heteroaromatics: Exploring Heterocyclic Chemistry with Alkoxyallenes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 45–56. (d) Ma, S. Electrophilic Addition and Cyclization Reactions of Allenes. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1679–1688. (e) Yu, S.; Ma, S. Allenes in Catalytic Asymmetric Synthesis and Natural Product Syntheses. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3074–3112.
- [2] (a) Hoffmann-Rooder, A.; Krause, N. Synthesis and Properties of Allenic Natural Products and Pharmaceuticals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1196–1216.
- [3] (a) Yu, F.; Lian, X.; Ma, S. Pd-Catalyzed Regio- and Stereoselective Cyclization Heck Reaction of Monoesters of 1,2-Allenyl Phosphonic Acids with Alkenes. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1703–1706. (b) Yu, F.; Lian, X.; Zhao, J.; Yu, Y.; Ma, S. CuX₂-Mediated Halolactonization Reaction of Monoesters of 1,2-Allenyl Phosphonic Acids and Their Suzuki Cross-Coupling Reaction. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1130–1134. (c) Li, P.; Liu, Z.-J.; Liu, J.-T. Iodocyclization of Trifluoromethylallenic Phosphonates: An Efficient Approach to Trifluoromethylated Oxaphospholenes. *Tetrahedron* **2010**, *66*, 9729–9732.
- [4] (a) Wua, C.; Yeb, F.; Wub, G.; Xub, S.; Deng, G.; Zhang, Y.; Wang, J. Synthesis of Allenylphosphonates through Cu(I)-Catalyzed Coupling of Terminal Alkynes with Diazophosphonates. *Synthesis* **2016**, *48*, 751–760. (b) Yang, J.; Zhang, M.; Dong, C.; Han, L.-B.; Shen, R. Solvent-Free Zn(OTf)₂-Catalyzed Dehydrative Cross Coupling of Propargyl Alcohols with Diarylphosphine Oxides to Afford Allenylphosphine Oxides, Phosphorus Sulfur *Silicon Relat. Elem.* **2018**, *193*, 691–696.
- [5] Brel, V. K.; Belsky, V. K.; Stash, A. I.; Zavodnik, V. E.; Stang, P. J. Synthesis and Molecular Structure of New Unsaturated Analogues of Nucleotides Containing Six-Membered Rings. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 512–521.
- [6] (a) Angelov, C. M. Reactivity of Sulfuryl Chloride in Reaction with 1,2-Alkadienephosphonates. *Zh. Obshch. Khim.* **1980**, *50*, 2448–2452. (b) Angelov, C. M.; Stoianov, N. M.; Ionin, B. I. Halogenation of 5-Methyl-1,3,4-Hexatriene-3-Phosphonic Dialkyl Esters. *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 178–181. (c) Angelov, Ch. M.; Christov, Ch. Z. Synthesis of 3-Vinyl-2,5-Dihydro-1,2-Oxaphophole-2-Oxides. *Synthesis* **1984**, 664–667.
- [7] (a) Angelov, C. M.; Christov, C. Z.; Ionin, B. I. Chlorination of Tertiary Allenic Phosphine Oxides. *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 264–267. (b) Khusainova, N. G.; Naumova, L. V.; Berdnikov, E. A.; Pudovik, A. N. Interaction of Phosphorylated Allenes with Sulfonyl Chlorides. *Zh. Obshch. Khim.* **1982**, *52*, 1040–1046. [c] Enchev, D. D.; Angelov, C. M.; Krawchik, E.; Skowronska, A.; Michalski, J. 2,5-Dihydro-1,2-Oxaphospholene Derivatives by the Reaction of 1,2-Alkadienephosphonates and Phosphorus Pseudohalogenes. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1991**, *57*, 249–253.
- [8] (a) Rao, Y. S. Chemistry of Butenolides. *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 353–388. (b) Rao, Y. S. Recent Advances in the Chemistry of Unsaturated Lactones. *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 625–994. (c) Knight, D. W. Synthetic Approaches to Butenolides. *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 287–315.
- [9] (a) Kohler, E. P.; Whitcher, W. J. Optically Active a,c-Diphenyl-a-carbomethoxy-c-naphthylallene. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1489–1490. (b) Asknes, G.; Froyen, P. Study of the Applicability of the Wittig Reaction in Syntheses of Allenes. *Acta Chem. Scand.* **1968**, *22*, 2347–2352. (c) Fu, C.; Ma, S. Efficient Preparation of 4-Iodofuran-2(5H)-ones by Iodolactonisation of 2,3-Allenates with I₂. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3942–3945. (d) Chen, G.; Fu, C.; Ma, S. Studies on Electrophilic Addition Reaction of 2,3-Allenates with PhSeCl. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 4444–4452. (e) Zhou, C.; Ma, Z.; Gu, Z.; Fu, C.; Ma, S. An Efficient Approach for Monofluorination via Aqueous Fluorolactonization Reaction of 2,3-Allenic Acids with Selectfluor. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 772–774.
- [10] Ismailov, I. E.; Ivanov, I. K.; Christov, V. C. Trifunctionalized Allenes. Part I. A Convenient and Efficient Regioselective Synthesis of 4-Phosphorylated 5-Hydroxyalka-2,3-Dienoates. *Bulg.*

Chem. Commun. Special Edition B **2017**, *49*, 33–41.

[11] (a) Christov, V. C.; Ismailov, I. E.; Ivanov, I. K. Bifunctionalized Allenes. Part XVI. Synthesis of 3-Phosphoryl-2,5-dihydrofurans by Coinage Metal-Catalyzed Cyclo-isomerization of Phosphorylated α -Hydroxyallenes. *Molecules* **2015**, *20*, 7263–7275. (b) Hasanov, H. H.; Ivanov, I. K.; Christov, V. C. Bifunctionalized allenes. Part XXII. Coinage Metal-catalyzed Cycloisomerization of Phosphorylated 3-(α - or β -Hydroxyalkyl)allenes to 2-Phosphoryl-2,5-dihydrofurans or 2-Phosphoryl-5,6-dihydro-2-pyrans. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2018**, *193*, 797–805. (c) Hasanov, H. H.; Ivanov, I. K.; Christov, V. C. Bifunctionalized allenes, Part XIX: Synthesis, Electrophilic Cyclization/addition, and Coinage Metal-catalyzed Cycloisomerization of Phosphorylated 3-(β -Hydroxy)allenes. *Heteroatom Chem.* **2017**, *28*, e21357.

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

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

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

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

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

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

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

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



КОМПЛЕКСНО ЕКОЛОГИЧНО И БИОИКОНОФИЗИЧНО ЕМПИРИЧНО ОПИСАНИЕ НА СЪСТОЯНИЕТО НА ЕДИННА СИСТЕМА НООСФЕРА-БИОСФЕРА-ТЕХНОС- ФЕРА ПОД ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА АНТРОПОГЕННИ ЗАМЪРСИТЕЛИ

Михай Петров, Здравка Николаева, Александър Димитров

A COMPLEX ECOLOGICAL AND BIOECONOPHYSICAL EMPIRICAL DESCRIPTION OF THE STATE OF THE UNIQUE NOOSPHERE-BIOSPHERE-TECHNOSPHERE SYSTEM UNDER THE INFLUENCE OF ANTHROPOGENIC POLLUTANTS

Mihai Petrov, Zdravka Nikolaeva, Aleksandar Dimitrov

ABSTRACT: *This paper suggests a qualitative and quantitative description of the state of the unique complex Biosphere-Technosphere-Noosphere system with the application of the modern basic concepts of bioeconophysical ecology. The notion of entropy, which is the degree of evolution of the system, has a deep meaning and allows the delimitation of the effective and ineffective components of the system. It is found that the increase of the entropy values occurs at the expense of the increase in the effective or ineffective components. The increase in the entropy of the Biosphere occurs on the account of the increase in the quantities of anthropogenic polluting gases. The calculations validate the symbiotic unity of the components Noosphere, Technosphere, and Biosphere.*

Key words: bioeconophysical ecology, entropy, effective and ineffective components, Biosphere, Noosphere, Technosphere

Въведение

Екологията е биологична наука, която изучава взаимодействията между организмите, както и средата, в която живеят [1].

Основен предмет на изследване на екологията са екосистемите, взаимно свързани системи от растения, животни и други организми в даден географски регион, които зависят едни от други. Де-факто, екология е наука за икономиката на живата природа.

Екология е тясно свързана с други области, като физиология, теория на еволюцията, генетика, физика, биофизика, статистически методи и др. [2].

За разлика от тях предмет на екология са по – общите процеси и принципи, на които се основава функционирането на биосферата, сред които [1, 3, 4]:

- жизнените процеси, обясняващи адаптациите;
- разпространението и числеността на организмите;
- сукцесионното развитие на екосистемите;

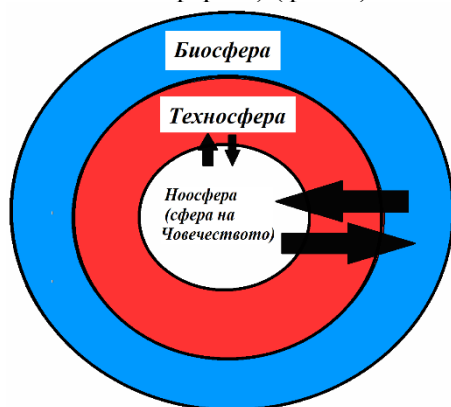
- биоразнообразието.

Понастоящем жизнените процеси, които изясняват адаптациите за компонентите на биосферата, са в сложна взаимовръзка, зависеща от редица фактори, които принадлежат към други сфери.

Човечеството има голямо влияние върху компонентите на биосферата. Сложните процеси на човешката дейност, а именно антропогенната дейност, оказват пряко и непряко въздействие върху биосферата. Природните енергийни ресурси в момента са ограничени, а в същото време човечеството има тенденция към стабилно и устойчиво развитие във времето. В резултат на тези сложни взаимодействия между човечеството и биосферата с високата роля на икономиката на обществото се изгражда нова интегративна платформа – биоиконофизика [5, 6, 7, 8].

Биоиконофизика като съвременна приложна научна платформа има за цел да изследва сложното взаимодействие на човечеството с биосферата и техносферата [9]. Именно в днешно време, в условията на ограничени природни ресурси и постоянно замърсяване на

околната среда със замърсяващи парникови газове и летливи органични съединения, както и с финни прахови частици с вредно въздействие върху човешкото здраве, е важно да се опише чрез количествени отношения от гледна точка на енергийните концепции на термодинамиката, поведението на човешките същества във взаимодействие с настоящата техносфера (сферата на техническите и материални продукти, създадени от човека) и биосферата (сферата на всички компоненти на екосистемите с атмосферата) (фиг. 1).



Фиг. 1. Концептуално представяне на симбиотична взаимовръзка на Човечеството със Техносфера и Биосфера

В разработването на интегративната платформа за биоиконофизичното описание на екологията влизат такива области на науките като физика (биофизика), физиология, икономика, математически статистически методи и др. [10, 11].

В същност самата иконофизика се развива интензивно през последните 20 години, а биофизиката през последните 50 години [12]. Понастоящем, поради сложното взаимодействие на човека с другите две основни сфери, е необходимо да се разработи нова количествена теория, основана на физико-химични и статистически закони, която описва човека в сложна взаимовръзка с биосферата и техносферата.

Цялата биоиконофизическа платформа често използва термина ентропия. От термодинамична гледна точка ентропията на системата зависи от това дали тя е затворена или отворена. В случаите на затворени системи в термодинамично равновесие ентропията приема максимални стойности [13, 14].

Според теоремата на Пригожин, живите системи са отворени системи и ентропията на отворените системи има по-ниски стойности, отколкото в случая на изолирани системи [15].

Отворените системи се характеризират със стабилно стационарно състояние. В стационарно състояние параметрите на системата са стабилни във времето. Ентропията на сложната система е сумата от ентропиите на отделните компоненти. Сумата от измененията на ентропията на компонентите с течението на времето е нула. Всъщност, ако ентропията на един от компонентите се увеличи, тогава ентропията на друг намалява, така че резултатът ще бъде нула.

Ентропията на цялата сложна система е сумата от ентропиите на техносферата, биосферата и ноосферата (сферата на човешките същества) [16, 17].

Комбинациите всъщност могат да бъдат следните:

1) увеличаването на ентропията на биосферата води до намаляване на ентропиите на ноосферата и техносферата поотделно, така че сумата да е нула;

2) Увеличаването на ентропията на ноосферата води до намаляване на ентропиите на биосферата и в частност на техносферата; 3) увеличаването на ентропията на биосферата и техносферата води до намаляване на ентропията на ноосферата. Възможни са всякакви комбинации: 1+2 или 2+1. Важно е да се подчертае, че ентропията от термодинамична гледна точка зависи както от количеството на молекулите, така и от агрегатното състояние. Увеличаването на количествата на веществата води до увеличаване на ентропията. Газообразното агрегатно състояние се характеризира с по-високи стойности на ентропия в сравнение с течните и твърдите състояния. В същото време от гледна точка на статистическата физика ентропията показва степента на неподреденост на системата. Колкото по-ниска е ентропията, толкова по-висок е редът. Всъщност твърдите състояния на веществата се характеризират с висок ред в молекулярното структуриране в кристални структурни състояния с подредено разстояние между молекулите по целия обем на веществото. Съответният висок ред се характеризира с ниски стойности на ентропия. В газообразно състояние няма ред и молекулите се движат хаотично, има висок безпорядък и съответната стойност на ентропията е висока.

От иконофизичната гледна точка ентропията има много по-дълбок смисъл. То всъщност показва степента не само на ред, но и на еволюция на икономическата система. Всъщност по-високите стойности на ентропията на социално-икономическите системи означават по-

големи възможности и разнообразие за компонентите на системата [18].

Многогранно развитият човек има много по-големи възможности за неговото социо-кариерно развитие [19]. Що се отнася до техносферата, високата ентропия би означавала голямо технологично разнообразие, ако говорим за количество.

Ако говорим за качество, тогава ниското технологично качество би довело и до високи стойности за ентропия. Високото качество би означавало по-ниска ентропия, т.е. по-висок ред и подреденост за технологичните компоненти и с висока възможна ефективност [20].

По отношение на биосферата високата ентропия би означавала екосистеми, много разнообразни по отношение на количеството, както и богати разнообразни разновидности на флора и фауна, много голямо и разнообразно количество животински и растителни видове [21]. В същото време биосферата може да се характеризира и с висока ентропия в случай на нейното замърсяване като резултат на антропогенна дейност. Атмосферата, която е част от биосферата, напоследък е замърсена с парникови газове. Глобалното затопляне през последните години се дължи на повишаването на средната глобална температура на атмосферата поради натрупването на парникови газове. Фините материални частици, суспендирани в атмосферата, са алергенни антигенни агенти, които имат отрицателен ефект върху състоянието на човешкото здраве.

Глобалното затопляне поради натрупването на парникови газове води и до допълнително повишаване на концентрациите на метан и тропосферен озон в атмосферата [22].

Тропосферният озон се образува в резултат на сложни реакции на летливи органични съединения, присъстващи в атмосферата с интензивно присъствие на слънчева светлина, висока температура и дължина на вълната от порядъка 400 nm [23].

Метанът е източник на естествени природни спонтанни пожари. Тропосферният озон, който е дразнител на дихателните пътища на човека и води до влошаване на астматичното състояние, също е негативен източник на разрушаване на флората и с намаляване на степента на фотосинтеза [24, 25].

Ежегодно милиони декари горски площи на световното ниво изчезват в резултат на тези сложни процеси като пряк и косвен резултат от антропогенна дейност [26].

Почвата, която е обезлесена, има тенденция да еволюира към високи стойности на алbedo [27, 28, 29]. Този физико-химичен параметър – албедото на единна сложна система атмосфера-Земя оказва влияние върху климатичните условия.

Почвите се развиват към пустинни състояния като резултат на повишаването на средната температура на съответния географски регион, но и с големи температурни амплитуди [30].

Честите колебания в температурата оказват негативно влияние върху здравословното състояние на човека, а именно на хората с високо кръвно налягане [31].

По-високите числени стойности на Алbedo също влияят отрицателно върху условията на валежите в съответните географски региони. Могат да се наблюдават случаи, когато много дълъг период от време, няколко месеца и дори години наред, които се описват със състояния с екстремна суша и впоследствие последвано от много проливни дъждове с много големи наводнения [32, 33].

Така високата средна глобална температура, екстремните температурни вариации, природните катаклизми и много силните ветрове под формата на урагани, по-късно водят до допълнителни изчезвания с необратими ефекти за растителни и животински видове. Всичко това води до увеличаване на числените стойности за ентропията на биосферата [34, 35].

Увеличаването на ентропията на биосферата се обуславя от наличието на неефективни компоненти с разрушителен ефект върху екосистемите. Всъщност стойността на ентропията в този случай е сумата от ентропията на ефективния и неефективния компонент. Ефективният компонент намалява като количество, а неефективният се увеличава. Крайният резултат е увеличаване на ентропията на биосферата. Като пример можем да дадем случая с намаляването на скоростта на фотосинтезата на световно ниво. Глюкозата в листата, която се синтезира от въглероден диоксид, има ниска ентропия. Въглеродният диоксид в газообразно състояние в атмосферата се характеризира с високи стойности на ентропия. Това е неефективен компонент и този неефективен компонент не се усвоява напълно в процеса за фотосинтеза. Процесът на фотосинтеза на световно ниво е намален поради намаляването на горските площи. В момента имаме резултат от прекомерно натрупване на въглероден

диоксид в атмосферата от порядъка на 15 Gt/година плюс допълнителни 20 Gt/година се абсорбират от водите на Океаните, което води до повишаване на киселинността на водите с резултат за изчезване на морската флора и фауна [36, 37].

Съдържанието на кислород в атмосферата намалява [38, 39]. За да се възстанови кислородът в атмосферата до състоянието отпреди 100 години, е необходимо да се увеличава площите на горите в световен мащаб. В същото време земната повърхност има тенденция да бъде пренаселена от ноосферата.

И така, емпирично наблюдава се, че увеличаването на един компонент косвено би довело до намаляване на друг компонент което е продиктувано от необходимото условие за съществуването на стабилно състояние на тази сложна система Биосфера-Ноосфера-Техносфера [40, 41].

Техносферата е създадена от ноосферата, а от своя страна състоянието на биосферата се продиктува от техносферата и ноосферата [40].

Увеличаването на ентропията на Биосферата води косвено чрез окончателното решение от страна на Ноосферата до намаляване на ентропията на Техносферата [42].

Намаляването на ентропията на техносферата би означавало разработването на нови технологии, които са много по-ефективни в разграничаването им от старите [43, 44].

В този смисъл идеализиран случай би било разработването на суперекфективни инсталации за преобразуване на слънчева енергия за разлика от електроцентралите, които използват гориво съпроводен със значителни вредни емисии в атмосферата. Новата инсталация за преобразуване на слънчева енергия се характеризира с ниска стойност на ентропия, тоест ефективното ново качество на новия продукт има ниска ентропия. Този хипотетичен случай по-късно ще доведе до намаляване на ентропията на биосферата, а за ноосферата може да се очаква увеличение на ентропията в резултат на увеличаването на населението. Намаляване на ентропия на Техносфера може да дава резултат за увеличение на ентропия на ноосфера и в случаи за някакъв „хаос“ във връзка със загуби на работни места за съответният момент от време със развитие на чувствителни стресови състояния на човечество с възможно развитие на психо-емоционални разстройства [45].

Увеличаването на ентропията на ноосферата може да е за случая на увеличаване на епидемиите и болести [46].

От биоиконофизична, медицинска и физиологична гледна точка, човекът се характеризира с висока ентропия в патологично състояние [47].

Високата ентропия на човека (ноосфера) е продиктувана от високата ентропия на биосферата която е натрупана с неефективни компоненти [48]. Точно в този случай бихме очаквали намаляване ентропията на техносферата в случаите на пандемии, поради намаляване на производството на продукти.

Намаляването на ентропията на техносферата в този случай е обусловено от намаляването на производството на продуктите и точно в този случай можем да очакваме по-късно намаляване на ентропията на биосферата, което е обусловено от последващото намаляване на нейните неефективните компоненти [47, 48].

Нека хипотетично да си представим, че в дадения момент при точно фиксирана стойност на ентропията на биосферата, техносферата би изчезнала напълно (т.е. електрическият ток би спрял напълно по цялата Земя за сравнително дълъг период от време). Точно в този случай ентропията на техносферата е нула и просто от математическа гледна точка нараства ентропията на ноосферата, която точно се изравнява с промяната на ентропията на биосферата. Увеличаването на ентропията на ноосферата в този случай се характеризира с хаос с еволюция към състояние с психо-емоционални разстройства. Човекът е "изхвърлен" от състоянието на равновесие. Психичните разстройства са случай на патология и от медицинска гледна точка това състояние се описва с висока ентропия [47].

Така че всички тези три основни компонента на единната сложна система са тясно свързани помежду си. Компонентите са функционално тясно свързани помежду си както качествено, така и количествено. Те се развиват динамично и изменението на един от тях води до изменение на останалите компоненти.

Човекът, който е сложно биологично същество, не може да съществува отделно или да е изолиран от другите две. Той е тесно свързан с тях. Напоследък, човечество е по-тясно свързана с техносферата.

Цел на работа

Необходимо е едно разработване на ентропийната концепция за уникалната сложна

система биосфера-техносфера-ноосфера с цел описание на еволюцията във времето със съответното разработване на качествено и количествено обяснение за тази система. Важно е да се разграничат ефективните и неефективните части на системите и да се уточни за увеличението на ентропията за сметката на ефективните или неефективните компоненти на комплексната система. Понятието ентропия показва уникалната взаимозависима симбиоза на компонентите на тази сложна система и съответното качествено и количествено изработване на равновесното и стационарно състояние на системата.

Методика на изследване

От термодинамична гледна точка, човек е една отворена биологична термодинамична система. Според теориите на Пригожин и Озангер, ентропията на отворената система се развива към максимална стойност с крайния резултат за стационарното състояние [49].

Човек непрекъснато обменя вещества с външна среда, която де-факто е биосферата.

Температурата и атмосферното налягане са основните термодинамични параметри, които диктуват стабилното стационарно състояние на човека. Енергията на тази сложна биологична отворена система на Човека има специално наименование - свободна енергия на Гибс, което е енергията на системата при постоянно налягане ($P=\text{const}$) и постоянна температура ($T=\text{const}$). Тази енергия зависи от масата на човека, моларните маси на цялото човешко тяло, както и от веществата, които се приемат от човека под формата на кислород, вода, хранителни вещества, лекарства и др., интервалът от време между прием на веществата [50, 51, 52, 53].

Съответната свободна енергия на Гибс (ΔG_{mol}), (J/mol) която е разработена в гореспомнатите научни работи, като зависимост от масата, времето и количеството на входящите молекули на веществото е:

$$\Delta G_{\text{mol}} = \frac{2 \cdot M \cdot R \cdot T \cdot m_{\text{org}}}{m_f \cdot M_{\text{org}} \cdot \ln 2} \cdot \ln \left(\frac{A \cdot \tau}{4 \cdot \ln 2} \right) \quad (1)$$

M -моларна маса на приетите вещества (хранителни, медицински, кислород или вода); m_f - съответната маса на приети вещества (хранителни, медицински, кислород, вода); R -универсална газова константа; T -абсолютна температура ($T \approx 310$ K); m_{org} - масата на съответния орган, рецептор или цялото човешко тяло; M_{org} - съответната моларна маса (за цялото

човешко тяло е ≈ 20 g/mol); τ - интервал от време в часове (h) за приема на хранителни вещества; прилагане на медицински дози, кислород и др.; A - предекспоненциален фактор (h^{-1}) и този фактор е константата на скоростта на елиминиране λ за случая на много малки молекули с моларни маси $M \rightarrow 0$ [53].

Човекът консумира като цяло хранителни вещества заедно с вода от порядъка на 2500 грама на ден (≈ 2000 е вода и ≈ 500 грама обща маса за протеини, въглехидрати и мазнини) и съответното количество мола хранителни вещества на ден е $2500 / 500 = 5$ мола и това количество от 5 мола осигурява производството на 100-150 мола АТФ на ден, което е необходимо за процеса на хидролиза. Тогава общата енергия от 12 (MJ), разделена на 5 мола, дава резултат от порядъка на 2,56 (MJ/mol) [54, 55] и съответният времеви интервал може да бъде преизчислен като:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{4 \cdot \ln 2}{A} \cdot e^{\frac{\Delta G_{\text{mol}} \cdot v \cdot M_{\text{body}} \cdot \ln 2}{2 \cdot R \cdot T \cdot m_{\text{body}}}} = \frac{4 \cdot \ln 2}{0.5} \cdot e^{\frac{2,56 \cdot 10^6 \cdot 5 \cdot 20 \cdot \ln 2}{2 \cdot 8,31 \cdot 310 \cdot 80000}} = \\ &= \frac{4 \cdot \ln 2}{0.5} \cdot e^{0,430509} = 2,4963(\text{h}) \rightarrow 3(\text{h}) \end{aligned} \quad (2)$$

По този начин човек приема съответните храни и вода през деня с интервал от два или три часа (около 4-5 пъти на ден),

Що се отнася до концепцията за ентропията, доказано е, че човешкият химичен потенциал е от порядъка на 2,75 - 3 (kJ/mol) [56, 57]. Общото количество молекули, които човешкото тяло съдържа в зависимост от масата на тялото е от порядъка на 4000-5000 мола. Ефективната моларна маса на човека е около 20 (g/mol). Съответната вариация на свободната енергия на Гибс е от порядъка на 10 (MJ) -13 (MJ), ($2,75(\text{kJ/mol} \times 5000 \text{ mol} = 13,75 \text{ MJ}$ което всъщност е необходимото количество енергия на ден в резултат на консумацията на хранителни вещества. Съответната вариация на ентропията на човешкото същество се определя като:

$$\Delta S = -\frac{\Delta G}{T}; \quad [\text{J/K}] \quad (3)$$

Ако ентропия на човека за един ден се промени със стойност ≈ 35 (kJ/K) и ако населението на света е ≈ 7 милиарда, тогава общата ентропия на човешката сфера (Ноосфера) ΔS_{h} е от порядъка:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{h}} &= 35 \cdot 10^3 \cdot 7 \cdot 10^9 = 245 \cdot 10^{12} (\text{J/K}) = 2,45 \cdot 10^{14} (\text{J/K}) \\ &\approx 2,5 \cdot 10^{14} (\text{J/K}) \approx 2,89 \cdot 10^9 (\text{W/K}) \end{aligned}$$

Стойност от подобен приблизително порядък $2,58 \cdot 10^9$ (W/K) е получена в научната работа [58].

Съвременното състояние на биосферата се характеризира с наличието на опасни замърсители: нитрати, нитрити, серен диоксид, озон, азотен оксид, азотен диоксид, дъждове със сярна киселина, фини микронни частици от оловни метали и други оксиди на метали, частици от въглероди и частици от пластмасови материали, суспендирани в атмосферата и водите и др. Най-голям е дялът на въглеродния диоксид (75%) [59].

Всяка година атмосферата натрупва въглероден диоксид със съответното количество топлина $3 \cdot 10^{20}$ (J). Съответно има натрупване на топлина за един ден: $8 \cdot 10^{17}$ (J) [59]. Съответното изменение на ентропията на биосферата за един ден е:

$$\Delta S_{\text{bios-re}} = \frac{8 \cdot 10^{17}}{300(K)} = 2,7 \cdot 10^{15} (J / K) \equiv 3 \cdot 10^{10} (W / K)$$

Състоянието на биосферата се влияе от състоянието на човешката сфера, както и от сферата на материалите, които се консумират и произвеждат от индустрията (техносфера). По този начин ентропийните вариации на биосферата са сумата от ентропийните вариации на техносферата и на човешката сфера.

$$\Delta S_{\text{bios-re}} = \Delta S_{\text{Tech-re}} + \Delta S_h \quad (4)$$

Съответната вариация на ентропията на техносферата е:

$$\Delta S_{\text{Tech-re}} = \Delta S_{\text{Bios-re}} - \Delta S_h = 3 \cdot 10^{10} (W/K) - 0,289 \cdot 10^{10} (W/K) = 2,71 \cdot 10^{10} (W/K)$$

Необходимо е да се провери този резултат от $2,71 \cdot 10^{10}$ (W/K) с реалния. Когато описваме Техносферата, основният фокус е потреблението на електричество, което се използва за производството на почти всички продукти за консумация и употреба от човека [60]. Изчислено е средно $28 \text{ kW} \cdot \text{h}$ електрическа енергия на ден за всеки човек. При него се вземат предвид енергийните разходи за производството на всички стоки от всички фабрики и ако те се разпределят равномерно за цялото население на света, тогава наистина разходите са от порядъка на $28 \text{ kW} \cdot \text{h}$ на ден за всеки човек [60]. Ако този резултат се умножи приблизително по 7 милиарда население, тогава общата консумация на енергия е:

$$28 \cdot 7 \cdot 10^9 (\text{kW} \cdot \text{h}) = 196 \cdot 10^9 (\text{kW} \cdot \text{h}) = 196 \cdot 10^{12} (\text{W} \cdot \text{h}) = 196 \cdot 10^{12} (\text{J/s}) \cdot 3600 (\text{s}) = 705600 \cdot 10^{12} (\text{J}) = 7 \cdot 10^{17} (\text{J}).$$

Съответната промяна на ентропията на техносферата за един ден е:

$$7 \cdot 10^{17} (\text{J}) / (24 \cdot 3600 (\text{s}) \cdot 300 (\text{K})) = 2,7 \cdot 10^{10} (\text{W/K})$$

По този начин се доказва, че реалният резултат от електропотреблението съвпада с изчислената стойност в минималните предели на точността.

Обсъждане на резултатите

Тази сложна система Ноосфера-Биосфера-Техносфера може да се разглежда като "затворена" система по отношение на много отдалечено мислено пространство [61]. Ентропията получава максимална стойност с течение на времето и се достига състоянието на равновесие за тази "затворена" система. Увеличаването на ентропията на тази сложна система се дължи на увеличаването на газообразните замърсители в атмосферата. Еволюцията на ентропията с времето на тази сложна система се записва като:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_h}{dt} + \frac{dS_{\text{tech-re}}}{dt} + \frac{dS_{\text{bios-re}}}{dt} \quad (5)$$

$\frac{dS}{dt} = 0$ е случаят на стационарно състояние

и това означава, че няма промяна на ентропията във времето. Тогава:

$$\frac{dS_h}{dt} = - \frac{dS_{\text{tech-re}}}{dt} - \frac{dS_{\text{bios-re}}}{dt} \quad (6)$$

Ако ентропията на биосферата се увеличи поради увеличаването на газообразните замърсители и ако ентропията на техносферата се увеличи поради появата на нови технологии в по-големи количества, тогава може да се получи такава ситуация, че сферата на човечеството (ноосфера) да бъде в спад по ентропия: $\frac{dS_h}{dt} < 0$. Като цяло ентропията зависи и от количеството на структурните елементи и за случая на човечеството с население от 7 милиарда може да бъде началото на намаляването на населението поради болести и епидемии, които са свързани с увеличаването на замърсители.

Обратната ситуация $\frac{dS_h}{dt} > 0$ може да се

стигне, когато $\frac{dS_{\text{bios-re}}}{dt} < 0$. Тази ситуация

$\frac{dS_{\text{bios-re}}}{dt} < 0$ може да е за случая на увелича-

ване на скоростта на фотосинтезата с увеличаване на скоростта на производство на кислород и глюкоза. По отношение на техносферата,

същото намаляване $\frac{dS_{tech-re}}{dt} < 0$ може да означава,

че този компонент достига положението на висок порядък на качеството на продуктите с висока ефективност. Така че, ако стойностите са

$\frac{dS_{bios-re}}{dt} < 0$; $\frac{dS_{tech-re}}{dt} < 0$, тогава за ентропията на човечеството $\frac{dS_h}{dt} > 0$

означава просто увеличаване на населението на човечество с течение на времето. Но като цяло, Техносферата може да се характеризира с два компонента: 1) ефективна част и 2) неефективна част.

$$\frac{dS_{tech-re}}{dt} = \frac{dS_{eff}}{dt} + \frac{dS_{ineff}}{dt} \quad (7)$$

Ефективната част осигурява намаляването на ентропията на техносферата поради високото качество на продуктите с висока ефективност, както и нормалното физиологично развитие на човека:

$$\frac{dS_h}{dt} = \frac{dS_{eff}}{dt} \quad (8)$$

Неефективната част се отнася до такива елементи, които не се консумират от човека. Например, пластмасовите изделия се отнасят към неефективните компоненти, които могат да бъдат натрупани случайно в биосферата, особено във водната зона или в атмосферата под формата на пластмасови микрометрични частици с опасен ефект върху човешкото здраве, особено върху дихателните пътища [62].

Агенцията за опазване на околната среда (АОС) има функция за мониторинг и контрол на състоянието на екосистемите [63]. Така че, като цяло, биосферата се натрупва с неефективни отпадъци и ентропийният компонент на биосферата ще се състои от два термина: единият е свързан с предишното състояние на биосферата, а другият е свързан с замърсителите (неефективна част):

$$\frac{dS'_{bios-re}}{dt} = \frac{dS_{bios-re}}{dt} + \frac{dS_{ineff}}{dt} \quad (9)$$

Тогава ентропията на биосферата се увеличава с течение на времето поради увеличаването на замърсителите:

$$\frac{dS'_{bios-re}}{dt} > \frac{dS_{bios-re}}{dt} .$$

Например, ако неефективната част се състои само от въглероден диоксид - CO₂, тогава определено количество от този газ може да се

използва по време на процеса на фотосинтеза и за идеалния случай на стационарно състояние, когато целият отделен въглероден диоксид моментално се използва за фотосинтеза,

тогава $\frac{dS'_{bios-re}}{dt} = 0$ и се получава следният израз.

$$\frac{dS_{bios-re}}{dt} = - \frac{dS_{ineff}(CO_2)}{dt} .$$

Тук е важно да се подчертае, че при намаляване на количеството на неефективната част $\left(\frac{dS_{ineff}(CO_2)}{dt} < 0\right)$ биосферата има възможност

да се възстанови от площите на горите $\left(\frac{dS_{bios-re}}{dt} > 0\right)$. Така че, ако неефективната част

от CO₂ се увеличава с течение на времето, тогава $dS_{bios-re} < 0$ и това означава изчезване на много компоненти с течение на времето (изчезване на флора и фауна).

Очевидно е, че ентропията зависи не само от агрегатното състояние на веществото, но също зависи и от количеството на компонентите на системата. Газообразното агрегатно състояние има по-голяма ентропия от твърдото състояние [64]. Голямо количество в килограми от същото вещество дава резултат от по-голяма ентропия [64]. Специалният случай, когато $\left|\frac{dS_{ineff}}{dt}\right| > \left|\frac{dS_{bios-re}}{dt}\right|$, тогава $dS'_{bios-re} > 0$ и

означава прекомерно натрупване на замърсители с опасен разрушителен ефект върху природата. При заместването на (7) и (8) в (5), се получава следният израз:

$$\frac{dS}{dt} = 2 \cdot \frac{dS_h}{dt} + \frac{dS_{ineff}}{dt} + \frac{dS_{bios-re}}{dt} \quad (10)$$

Изразът (9) дава следното:

$$\frac{dS_{bios-re}}{dt} = \frac{dS'_{bios-re}}{dt} - \frac{dS_{ineff}}{dt} \quad (11)$$

Заместването на (11) в (10) дава следното:

$$\frac{dS}{dt} = 2 \cdot \frac{dS_h}{dt} + \frac{dS'_{bios-re}}{dt} \quad (12)$$

Случаят на стационарно състояние $\frac{dS}{dt} = 0$

дава следното

$$\frac{dS_h}{dt} = - \frac{dS'_{bios-re}}{2 \cdot dt} \quad (13)$$

Този израз (13) има следния резултат, че ако ентропията на биосферата се увеличава с

увеличаването на замърсителите, тогава ентропията на човечеството намалява.

Научната работа [65] дава такава информация за ентропията на човечеството: „...Въпреки това, по-често тези съединения се отказват от свободната си енергия, като „работят“ върху екосистемите и човешките популации, за да ни разрушат и да ускорят ентропичния максимум за околната среда. Реагирайки с тези продукти, нашите системи с ниска ентропия се приближават до топлинно равновесие и в крайна сметка към смърт.“ И така, наводненията и други природни катаклизми, които идват от излишните замърсители в атмосферата, водят до смъртни случаи на човечеството и от своя страна ентропията на човечеството, която зависи от количеството на населението, може да доведе до неговото намаляване.

Състоянието на патологията и болестите на индивида се характеризира с високи стойности на ентропията [66, 67]. Увеличаването на ентропията се обяснява с факта, че стойността на свободната енергия на Гибс от израза (1) нараства поради факта, че ефективната част ($m_f \rightarrow 0$) на консумираните вещества намалява постепенно. В хранителните продукти може да има много видове замърсители, оцветители и консерванти които могат да са опасни за здравето на човека. Следователно ефективната част е намалена и алергичните състояния могат да доведат до по-сложни патологични състояния. Също така замърсеният въздух води до развитие на респираторни и белодробни заболявания.

Заклучение

Установено е, че изследването на екологичните условия през последните години има научен интеграционен характер. Тази спецификация има за цел да избере оптимален начин за оптимизиране на решението с цел подобряване на екологичното състояние. Най-накрая се осъзнава, че ентропията зависи от ефективните и неефективните компоненти. Неефективните компоненти имат неефективен резултат върху екосистемите. Установено е, че нарастването на ентропията може да стане както за сметка на нарастването на количеството на ефективните компоненти, така и за сметка на неефективните, които оказват негативно влияние. Чрез биоиконофизическо описание на екологичното състояние може да се наблюдава, че компонентите на сложната система Биосфера-Техносфера-Ноосфера са в тясна

взаимозависима връзка, факт, който се установява чрез прилагане на допълнителния принцип на ентропията. Свободната енергия на Гибс се валидира чрез прилагане на принципа на ентропията за тази сложна комплексна система.

Литература

1. Aguirre, A.A. Biodiversity and Human Health. // *EcoHealth*. 2009. DOI:10.1007/s10393-009-0242-0.
2. Begon, M и др. *Ecology: From individuals to ecosystems*. (4th ed.). Blackwell, 2006. ISBN 1405111178.
3. Huffaker, C. B. (ed.) и др. *Ecological Entomology*. 2nd. John Wiley and Sons, 1999. ISBN 9780471244837.
4. Omerod, S.J и др. *Communicating the value of ecology*. // *Journal of Applied Ecology* 36. 1999. с. 847 – 855.
5. Tei, Y., / Chung, U. and Săvoiu, G., 2018. From Bioeconomics to Bioeconophysic in the Context of (Bio)Diversity and Modern Morality. *Amfiteatru Economic*, 20(49), pp. 754-770. DOI: 10.24818/EA/2018/49/754
6. Poudel, R., (2016). *Energetic Foundation of Statistical Economics*, 7th BioPhysical Economics Conference
7. Richmond, P., Mimkes, J., and Hutzler, S., (2013). *Econophysics and Physical Economics (economic pressure, pgs. 169-70)*, Oxford: Oxford University Press.
8. Mimkes, J., (2016). *Bio-econo-physics: Synthesis of Natural and Social Sciences? The 7th Biophysical Economics Conference at the University of District of Columbia, Washi*
9. Sidney F. Gouveia, Juan G. Rubalcaba, Vladislav Soukhovolsky, Olga Tarasova, A. Márcia Barbosa, Raimundo Real, *Ecophysics reload—exploring applications of theoretical physics in macroecology*, *Ecological Modelling*, Volume 424, 2020, 109032, ISSN 0304-3800, <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2020.109032> .(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380020301046>)
10. Pueyo S. *Ecological Econophysics for Degrowth. Sustainability*. 2014; 6(6):3431-3483. <https://doi.org/10.3390/su6063431>
11. Pueyo, S. 2015. Introduction to ecological econophysics for degrowth. Extended abstract, 11th biennial conference of the European Society for Ecological Economics
12. Anirban Chakraborti, Ioane Muni Toke, Marco Patriarca & Frédéric Abergel Published as:

- Econophysics Review 1: Empirical Facts Quantitative Finance, 11:7, 991-1012 (2011) <http://dx.doi.org/10.1080/14697688.2010.539248>
13. Nielsen, S.N.; Müller, F.; Marques, J.C.; Bastianoni, S.; Jørgensen, S.E. Thermodynamics in Ecology—An Introductory Review. *Entropy* 2020, 22, 820. <https://doi.org/10.3390/e22080820>
14. Pueyo, S., He, F. & Zillio, T. 2007. The maximum entropy formalism and the idiosyncratic theory of biodiversity. *Ecology Letters* 10: 1017–1028.
15. Prigogine Theorem. (n.d.) The Great Soviet Encyclopedia, 3rd Edition. (1970-1979). Retrieved April 21 2023 from <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Prigogine+Theorem>
16. Georgy Levit, Biogeochemistry-Biosphere-Noosphere. The Growth of the Theoretical System of Vladimir Ivanovich Vernadsky. Berlin: VWB Verlag Für Wissenschaft Und Bildung, 2001.
17. Pieter Lemmens, Thermodynamics of the Technosphere: Rethinking Temporality and Technicity in the Age of Planetary Emergency with Heidegger and Stiegler <https://repository.uhn.ru.nl/bitstream/handle/2066/237233/237233.pdf?sequence=1>
18. Jakimowicz, A. The Role of Entropy in the Development of Economics. *Entropy* 2020, 22, 452. <https://doi.org/10.3390/e22040452>
19. Igor Matutinović, The aspects and the role of diversity in socioeconomic systems: an evolutionary perspective, *Ecological Economics*, Volume 39, Issue 2, 2001, Pages 239-256, ISSN 0921-8009, [https://doi.org/10.1016/S0921-8009\(01\)00205-1](https://doi.org/10.1016/S0921-8009(01)00205-1). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921800901002051>
20. Goekoop R, de Kleijn R. Permutation Entropy as a Universal Disorder Criterion: How Disorders at Different Scale Levels Are Manifestations of the Same Underlying Principle. *Entropy (Basel)*. 2021 Dec 20;23(12):1701. doi: 10.3390/e23121701. PMID: 34946007; PMCID: PMC8700347.
21. Y.G. Puzachenko, R.B. Sandler, A. Svirjeva-Hopkins, Estimation of thermodynamic parameters of the biosphere, based on remote sensing, *Ecological Modelling*, Volume 222, Issue 16, 2011, Pages 2913-2923, ISSN 0304-3800, <https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2011.05.011>. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380011002912>
22. Climate Warming is Likely to cause Large increase in Wetland Methane emissions, 2023, <https://www.usgs.gov/news/featured-story/climate-warming-likely-cause-large-increases-wetland-methane-emissions>
23. Calvert, Jack G and others, 'Ozone in the Atmosphere', The Mechanisms of Reactions Influencing Atmospheric Ozone (New York, 2015; online edn, Oxford Academic, 12 Nov.2020), <https://doi.org/10.1093/oso/9780190233020.003.0004>, accessed 23 Apr. 2023.
24. Health Effects of Ozone Pollution, <https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/health-effects-ozone-pollution>
25. Ozone effects on plants, <https://www.nps.gov/subjects/air/nature-ozone.htm>
26. Morris RJ. Anthropogenic impacts on tropical forest biodiversity: a network structure and ecosystem functioning perspective. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. 2010 Nov 27;365(1558):3709-18. doi: 10.1098/rstb.2010.0273. PMID: 20980318; PMCID: PMC2982004.
27. Victor M. Ponce, Anil K. Lohani, and Patrick T. Huston, Surface Albedo And Water Resources: Hydroclimatological Impact of Human Activities, https://ponce.sdsu.edu/surface_albedo_and_water_resources.html
28. S. Twomey, Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment* (1967), Volume 8, Issue 12, 1974, Pages 1251-1256, ISSN 0004-6981, [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90004-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90004-3). (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0004698174900043>)
29. Chen, SL., Chang, SW., Chen, YJ. et al. Possible warming effect of fine particulate matter in the atmosphere. *Commun Earth Environ* 2, 208 (2021). <https://doi.org/10.1038/s43247-021-00278-5>
30. The relation between desertification and climate change, <https://cor.europa.eu/en/engage/studies/Documents/relationship-desertification-climate-change.pdf>
31. Effects of hot weather, humidity on blood pressure, heart, <https://www.mayoclinichealthsystem.org/hometown-health/speaking-of-health/effects-of-high-temperatures-on-blood-pressure-heart>
32. Mapped: How climate change affects extreme weather around the world, <https://www.carbonbrief.org/mapped-how->

climate-change-affects-extreme-weather-around-the-world/

33. How climate change is making record-breaking floods the new normal, 2022, <https://www.unep.org/news-and-stories/story/how-climate-change-making-record-breaking-floods-new-normal>

34. Gribov, L.A., Baranov, V.I. & Mikhailov, I.V. Evolution of the Biosphere and Entropy. *Geochem. Int.* 56, 871–880 (2018). <https://doi.org/10.1134/S0016702918090057>

35. Michaelian, Karo. (2012). The Biosphere: A Thermodynamic Imperative. 10.5772/34620. https://www.researchgate.net/publication/221928147_The_Biosphere_A_Thermodynamic_Imperative

36. Ocean acidification due to increasing atmospheric carbon dioxide, https://royalsocietypublishing.org/~/media/royal_society_content/policy/publications/2005/9634.pdf

37. Mohammad Ali, Climate Change Impacts on Plant Biomass Growth, Springer, ISBN 978-94-007-5369-3 ISBN 978-94-007-5370-9 (eBook) DOI 10.1007/978-94-007-5370-9 <http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/71600/1/Mohammad%20Ali.pdf>

38. How will future warming and CO2 emissions affect oxygen concentrations?, 2022, <https://climate.mit.edu/ask-mit/how-will-future-warming-and-co2-emissions-affect-oxygen-concentration>

39. The decreasing of oxygen in the atmosphere, <https://byjus.com/question-answer/the-above-figure-describes-the-state-of-absence-of-oxygen-and-presence-of-carbon-dioxide/>

40. Herbert Girardet, Biosphere and technosphere, 2022, Creative commons 4.0, <https://theecologist.org/2022/nov/28/biosphere-and-technosphere>

41. Giulia Rispoli, PLANETARY ENVIRONMENTING The biosphere and the Earth system, https://pure.mpg.de/rest/items/item_3401188/component/file_3401189/content

42. Hub Zwart, Pierre Teilhard de Chardin's Phenomenology of the Noosphere, 2021, Part of the Philosophy of Engineering and Technology book series (POET, volume 38), https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-84570-4_7

43. Felix Creutzig, Daron Acemoglu, Xuemei Bai, Paul N. Edwards, Marie Josefine Hintz, Lynn H. Kaack, Siir Kilkis, Stefanie Kunkel, Amy Luers, Nikola Milojevic-Dupont, Dave Rejeski, Jürgen Renn, David Rolnick, Christoph Rosol,

Daniela Russ, Thomas Turnbull, Elena Verdolini, Felix Wagner, Charlie Wilson, Aicha Zekar, and Marius Zumwald, Annual Review of Environment and Resources Digitalization and the Anthropocene, Vol. 47:479-509 (Volume publication date October 2022). First published as a Review in Advance on September 2, 2022 <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-120920-100056>

<https://www.annualreviews.org/doi/full/10.1146/annurev-environ-120920-100056>

44. David P. Turner, Growth of the Technosphere, 2020, <https://blogs.oregonstate.edu/technosphere/2020/01/28/growth-of-the-technosphere/>

45. Gutowski, T.G., D.P. Sekulic, and B.R. Bakshi. "Preliminary thoughts on the application of thermodynamics to the development of sustainability criteria." Sustainable Systems and Technology, 2009. ISSST '09. IEEE International Symposium on. 2009. 1-6. © Copyright 2010 IEEE

46. Christopher J. Rhodes, Lloyd Demetrius, Evolutionary Entropy Determines Invasion, Success in Emergent Epidemics, 2010, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0012951> <https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0012951>

47. Bienertová-Vašků J, Zlámál F, Nečesánek I, Konečný D, Vasku A (2016) Calculating Stress: From Entropy to a Thermodynamic Concept of Health and Disease. *PLoS ONE* 11(1): e0146667. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0146667>

48. Stephen Quilley, Entropy, the Anthroposphere and the Ecology of Civilization: An Essay on the Problem of 'Liberalism in One Village' in the Long View, Volume 59, Issue 1_suppl, <https://doi.org/10.1111/1/j.1467-954X.2011.01979.x>

49. Kumar Patel A, Rajput SPS. Thermodynamic life cycle assessment of humans with considering food habits and energy intake. *Saudi J Biol Sci.* 2021 Jan;28(1):531-540. doi: 10.1016/j.sjbs.2020.10.038. Epub 2020 Oct 28. PMID: 33424336; PMCID: PMC7785455.

50. Mihai Petrov, The research of the principle of Pareto in the pharmaceutical activity, VI-th Congress of Pharmacy with International Participation, October, 2016, Republic of Bulgaria <https://m.wasteels.bg/en/event/6th-congress-pharmacy-international-participation>

51. Mihai Petrov, The basis of pharmaceutical bioeconophysics of drug's administration, VII-th Congress of Pharmacy with International

Participation, November, 2019, Republic of Bulgaria// eprints.ugd.edu.mk > abstract_book_en

52.Mihai Petrov, "The Thermodynamical Processes of the Model of Ideal Gas for the Description of the Activity of the Microeconomical Systems", European Journal of Business and Management, Vol 10, No 26 (2018) , www.iiste.org > EJBM > article > download

53.Mihai Petrov, 2021. Aspekti na bioikonofizichna farmakologiya v lechenieto na zaharen diabet. – Upravljenie i Obrazovanie . 2021, Vol. 17 Issue 6, 198-205. <https://web.s.ebscohost.com/abstract?direct=true>

54.Gajewski E, Steckler D, Goldberg R (1986). "Thermodynamics of the hydrolysis of adenosine 5'-triphosphate to adenosine 5'-diphosphate". J Biol Chem 261 (27): 12733–7. PMID 3528161.

55.Stryer, Lubert (2002). Biochemistry, fifth edition. New York: W.H. Freeman and Company. ISBN 0-7167-1843-X.

56.Mihai Petrov, The Bioeconophysical Aspect of The Description of The Ecological State By The Symbiosis of Human being-Biosphere-Technosphere , Econophysics Colloquium, August 24-26, 2022, Online, 36.pdf - Google Drive, Econophysics Colloquium 2022 (auth.gr)

57.What fuels our Cells?
<http://fbt.cz/en/skripta/ii-premena-latek-a-energie-v-bunce/4-co-pohani-nase-bunky/>

58.Shi, Weifang. 2017. "Entropy Analysis of the Coupled Human–Earth System: Implications for Sustainable Development" Sustainability 9, no. 7: 1264. <https://doi.org/10.3390/su9071264>

59.Mihai Petrov, Major contribution of carbon dioxide excess in atmosphere to the green house effect, Oxidation Communications 44, No 4, 870–907 (2021)

60.<https://www.encyclopedie-energie.org/en/energy-consumption-and-entropy-release-in-the-biosphere/>

61.Gulia Rispoli, The Biosphere and the Earth system,
https://pure.mpg.de/rest/items/item_3401188/component/file_3401189/content

62.Vianello, A., Jensen, R.L., Liu, L. et al. Simulating human exposure to indoor airborne microplastics using a Breathing Thermal Manikin. Sci Rep 9, 8670 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45054-w>

63.Environmental protection act,
<https://www.moew.government.bg/en/environmental-protection-act-7628/>

64.Stephen Lower, Entropy Rules - Chemistry LibreTexts, 2022, <https://chem.libretexts.org > 15.02: Entropy Rules>

65.Carlo Bianciardi, Sergio Ulgiati, Entropy, in Encyclopedia of Energy, 2004

66.Tao, James L., "Pollution in Light of Entropy" (2016). Undergraduate Honors Theses. Paper 1142

67.Houck PD. Should negative entropy be included in the fundamental laws of biology? OA Biology 2014 May 10;2(1):7.

Михай Петров

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Математика и Физика
e-mail: mihpetrov@abv.bg

Здравка Николаева

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Математика и Физика
burievazdr@yahoo.com

Александър Димитров

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Екология и Опазване на Околната Среда
al_dim_2000@abv.bg



ВЪЗДЕЙСТВИЕТО НА ЗАМЪРСИТЕЛИТЕ ВЪРХУ ОКОЛНАТА СРЕДА И ЗДРАВЕТО НА ЧОВЕЧЕСТВО

Михай Петров, Здравка Николаева, Александър Димитров

THE IMPACT OF THE POLLUTIONS ON THE ENVIRONMENT AND THE HEALTH STATE OF THE HUMANITY

Mihai Petrov, Zdravka Nikolaeva, Aleksandar Dimitrov

ABSTRACT: *The anthropogenic activity that has the meaning of the ensuring of the material needs of the Human being has a critical current character with a negative effect on the Biosphere. Emissions from anthropogenic activity accumulate in the atmosphere in the form of pollutants: greenhouse gases and fine material particles that have a negative impact on the state of ecosystems as well as on the state of human health. A generalized diagram is drawn up that illustrates the complex current state of the unique symbiotic system Human being-Biosphere and the respective remarks that come from this diagram with the aim of the improving of the state of global ecosystems.*

Key words: pollutants, ecosystems, Biosphere, anthropogenic activity, health

Въведение

Опазването на околната среда и рационалното използване на природните ресурси са едни от глобалните проблеми на човечество на съвременния етап, който определя не само нивото на социално-икономическо развитие, но и условията за съществуване на бъдещото поколение. Проблемът за околната среда засяга целия свят, независимо от административни географски деления. Замяряването на околната среда днес представлява проблем с голяма загриженост и отговорност за цялото човечество, с необходимост за организация, контрол и действия в борба със замяряването на околната среда. Сред външните фактори, отговорни за здравето на Човечество са: вода, въздух, почвата и болестите, произтичащи вследствие на тяхното замяряване [1].

Замяряването на атмосферната среда, водата, почвата води до качествена и количествена промяна на цялата Биосфера, променяйки състава и структурата на въздуха, температурата и целия климат на Земята. Всичко това проявява своето влияние върху начина на живот на човечеството и върху здравето. От древни времена човекът е бил загрижен за състоянието на околната среда. Това безпокойство е тясно свързано с опасността от изчерпване на природните ресурси, с увеличаването на риска от замяряване. Човекът произвежда

за неговото съществуване и дейност продукти които се превърнат с течението на времето в отпадъци и тези отпадъци непрекъснато се увеличават [2].

Изчислено е, че сегашното население на земното кълбо произвежда много по-бързо замяряване на околната среда, отколкото преди десетилетия. Количеството отпадъци на жител, както и тяхното разнообразие непрекъснато се увеличават. Специалистите прогнозируют, че обемът на отпадъците нараства по-бързо от самата маса на първоначалните продукти. Околната среда е обект на належащо химично въздействие, което засяга както нейната саногенеза, така и здравето на живите същества, особено на човека, биологично повисшето, но и доста уязвимо същество. В резултат на замяряването на водата, почвата, въздуха, химическият риск, който носи, нараства със всяка година. Развитието на производството доведе до замяряване на околната среда. От индустриалната революция досега, или поради липса на достатъчно знания, или поради едностранни, непосредствени интереси, природните ресурси са били безмилостно експлоатирани и денатурирани с вредни вещества, ефектите от които едва сега се усещат напълно в определени области на Света. С помощта на науката и технологиите са

получени синтетични съединения без да се има еквивалентност в природата както по състав, така и по количество и чистота. Такива са пластмасови изделия за еднократна употреба и които са попълвали почти всичките всевъзможни места в екосистемите с вредното въздействие върху флора и фауна поради бавното разграждане [3,4].

Размерите от порядъка на микрометрите на тези пластмасови изделия в последно време има пряко вредно въздействие върху метаболитните процеси, кръвната и респираторните системи на човека. Повечето от тези отпадъчни продукти се оказаха устойчиви, интегрирайки се много трудно в "метаболитния" поток на земята. Рискът от тези вещества е, че могат да се преобразуват в още по-вредни вещества, с отрицателни ефекти върху човешките физиологични функции. Съзнавайки за изчерпването на земните ресурси, човекът насочва надеждите си към богатството на моретата и океаните. С течение на времето човекът е превърнал планетарния океан в сметище за токсични отпадъци. Опазването на околната среда, поддържането на баланс във всички екологични системи трябва да бъде част от отговорността и моралното задължение за цялото Човечество. Със сигурност може да се твърди, че човешкото влияние върху околната среда е довело до промени в адаптивната система в Биосферата. Наблюдават се отклонения в екологичния баланс, увеличаване на честотата на ракови, инфекциозни заболявания, алергии, намаляване на количеството и качеството на водата, намаляване на саногенезата на околната среда. Вече е известно, че качеството на околната среда влияе пряко или косвено върху здравето на населението [5].

Основният екологичен проблем на цялото човечество е голямото замърсяване на околната среда и остава доста тревожен, въпреки някои опити за подобряване на ситуацията в тази посока. Макар да са бавни световните решения спрямо мерките които се обсъждат, все има надежда за подобряване на актуалното критично състояние на Биосферата в бъдеще.

Цел на работа

Необходима е систематизация на научното описание върху екологичната тематика с качествена и количествена методическа разработка, която да предостави една възможност за ретроспективното обяснение върху текущото състояние на Биосферата и на човешкото здраве.

Методика на изследване

Човекът като интегративна част от Биосферата зависи изцяло от текущото състояние на тази глобалната система. Влошеното състояние на Биосферата поради наличието на замърсители въздейства върху здравето на човечеството.

Според Световната здравна организация (СЗО) замърсяването на въздуха води до около 8 милиона преждевременни смъртни случая всяка година. Болести причинени от замърсяването на въздуха са следните [6] :

- 40% – исхемична болест на сърцето
- 40% – инсулт
- 11% – хронична обструктивна белодробна болест
- 6% - рак на белия дроб
- 3% – остри инфекции на долните дихателни пътища при деца

Едно от най-разпространените заболявания, причинени от мръсния въздух, е астмата. Дишането се затруднява, защото произвежда се повече слюз в дихателните пътища. Състоянието с продължително замърсяване на въздуха води до хронично заболяване за астмата, създава тежък задух, а рутинни ежедневни дейности са замедлени. Продължително засягане на лигавицата на бронхиалните пътища към замърсителите в атмосферата като серен диоксид и азотен диоксид предизвиква развитие на бронхит и дори рак на белите дробове. Силна болка в гърдите, кашлица, хрипове, дрезгав глас и загуба на тегло са типични симптоми. ХОББ е състояние с дългосрочно продължително излагане към замърсителите с резултат на запушване на дихателни пътища на белите дробове, с затруднение на дишането и причиняване на хрипове и упорита кашлица. ХОББ уврежда белите дробове непоправимо и може да прогресира до по-тежки заболявания, включително бронхит и емфизем. Малките частици в замърсения въздух (финни прахови частици $PM_{2.5}$ и PM_{10}) могат да направят кръвоносните съдове по-малко ефективни и да ускорят втвърдяването на артериите. Ниските нива на липопротеини с висока плътност или „добър холестерол“ могат да бъдат причинени от замърсяването на въздуха, което повишава риска от сърдечно-съдови заболявания. Обсъждане за причините на развитието на пневмонията в днешното време поради затоплянето на климата съгласно Фиг. 1 се описва чрез сложен механизъм на развитие на пневмония с екологична етиология [7].

Фигура 2 показва обобщение на процесите, свързани с изменението на климата и тяхното въздействие върху човешкото здраве. За хората тези събития водят до недостиг на прясна вода, намалени количества на хранителни качествени продукти, принудителна миграция и проблеми с психичното здраве [8, 9].

Повишените температури също влияят върху качеството на въздуха. Замярителите на въздуха са пряк фактор за заболяване и смъртността вследствие на хроничните заболявания, като астма, хронична обструктивна белодробна болест и сърдечно-съдови заболявания [10,11,12,13,14].

Изменението на климата повишава риска от различни инфекциозни заболявания, включително тези които се предават чрез вода и храна [15].

Изгарянето на изкопаеми горива и на други източници освобождава както парникови газове (въглероден диоксид, метан, азотен оксид и флуорирани газове), така и различни финни прахови замърсители на въздуха. Праховите частици (PM), приземен тропосферен озон (O₃), въглероден оксид (CO), серни оксиди (SO₂ и други), азотни оксиди (NO и други) и олово са основни вредни замърсители върху човешкото здраве. Замърсители на въздуха под формата на финни прахови частици оказват пряко въздействие върху здравето, докато парниковите газове оказват въздействие върху

здравето до голяма степен вследствие на изменението на климата [16].

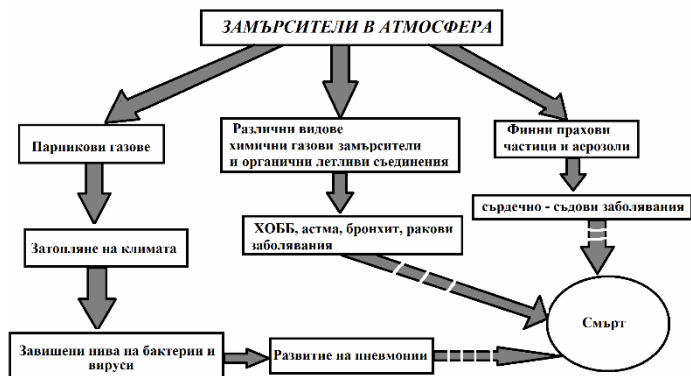
Замърсяването на въздуха причинява възпалителни алергични реакции в дихателните пътища чрез въздействието върху мастоцитите разположени в тъканите на въздушните пътища на белия дроб [17].

През последните години няколко проучвания показаха връзката между замърсяване на въздуха и широк спектър от заболявания. Дихателната система, която има пряк контакт със замърсители в атмосферата е изправена пред най-голямото въздействие. Ефектите върху здравето вследствие на замърсяването на въздуха варират от алергии и остри инфекции до инвалидизиращи хронични белодробни заболявания [18].

Хоспитализациите и смъртността, дължащи се на замърсяването на въздуха, са най-учестени при хора с предшестващи респираторни заболявания, като хронична обструктивна белодробна болест, астма и пневмония [10, 13, 19].

Рисковете са най-високи при бебета, деца и възрастни хора [11, 20, 21].

Тропосферният или приземният озон не се образува директно от изгарянето на гориво. Произвежда се от взаимодействия на летливи органични съединения и азотни оксиди в присъствие на слънчева светлинна топлина, висока температура на въздуха и при дължина на вълна по – малка от 400 нм [22].



Фиг. 1 . Въздействието на замърсителите върху човешкото здраве

Бронхиалното възпаление, влошаване на хронична обструктивна белодробна болест са вследствие на повишените концентрации на озон [23].

Качеството на въздуха в България поражда сериозни тревоги: измерванията показват, че гражданите в цялата страна дишат въздух, който се оценява като вреден за здравето.

Например, концентрацията на ФПЧ_{2,5} и ФПЧ₁₀ е много по-висока от стойностите, предписани от Европейския съюз и Световната здравна организация (СЗО) за защита на здравето.

Концентрациите на ФПЧ_{2,5} в градските зони на България са били най-високи от всички 28

страничленки на ЕС като средни стойности за тригодишен период [24].

При ФПЧ₁₀ България също води сред страните с най-силно замърсяване със среднодневна концентрация от 77 µg/m³ (пределната стойност за ЕС е 50 µg/m³) [25].

Според Световната здравна организация 60% от градското население на България е изложено на опасни (нездравословни) нива на прахови частици (ФПЧ₁₀) [25].

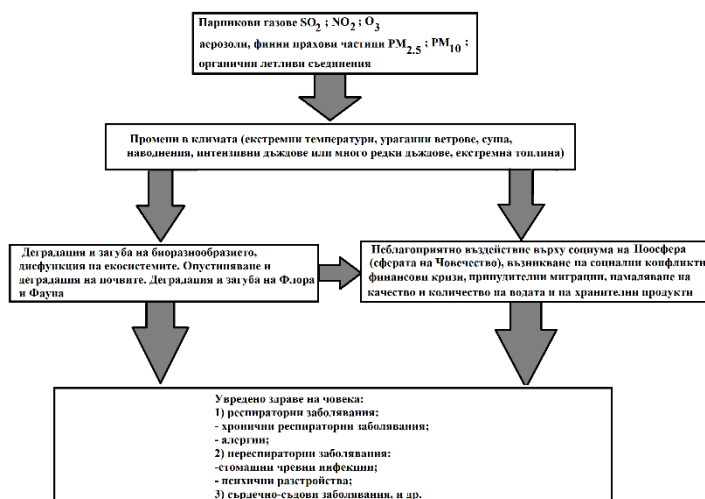
Излагането на атмосферни замърсители може да отключи развитие на астма, да доведе до влошаване на вече налично респираторно заболяване и да провокира развитие или прогресиране на хронични заболявания, включително хронична обструктивна белодробна болест, емфизем и рак на белите дробове.

Хроничната обструктивна белодробна болест (ХОББ) е белодробно заболяване, което затруднява нормалното дишане. Броят на смъртните случаи от ХОББ е нараснал с над

60% през последните 20 години, като замърсяването на въздуха е важен рисков фактор.

ФПЧ _{2,5}	ФПЧ ₁₀
България: 23 µg/m ³	България: 43 µg/m ³
Годишни лимити на ЕС: 25 µg/m ³	Годишни лимити на ЕС: 40 µg/m ³
Препоръки на СЗО: 10 µg/m ³	Препоръки на СЗО: 20 µg/m ³

Възпалителната реакция е известна като хроничен бронхит. Тя води до разрушаване на тъканта в белодробните алвеоли или емфизем. За сърдечносъдова система последиците включват: променена сърдечна автономна функция, инфаркт на миокарда, ангина пекторис, повишено кръвно налягане, атеросклероза, хипертензия, повишена мозъчно-съдова исхемия



Фиг. 2 . Въздействието на замърсителите върху Човечество и Биосфера

През последните години се появиха многобройни научни доказателства, потвърждаващи връзката между излагането на различни атмосферни замърсители и последиците за сърдечносъдовата система, с остри и / или хронични ефекти [26].

Смята се, че като пряк резултат от замърсяването на атмосферния въздух ежегодно над 900 българи заболяват от хроничен бронхит, 600 постъпват в болница поради дихателни или сърдечносъдови симптоми, а 2000 българи умират поради замърсения въздух в България [27].

Биологичните механизми, свързващи замърсяването на въздуха със сърдечните заболявания, включват както директни

въздействия на замърсителите върху сърдечносъдовата система, кръвта и белодробните рецептори, така и косвени въздействия, медирирани чрез белодробен оксидативен стрес и възпалителни реакции. Директните въздействия могат да се осъществяват чрез агенти, проникващи лесно през белодробния епител в кръвообращението, например газове, а вероятно и чрез свръхфини прахови частици, заедно с разтворимите съставки на ФПЧ_{2,5} (напр. преходни метали) [28].

Тези преки последици от замърсяването на въздуха представляват обяснение за възникването на бързи (в рамките на няколко часа), сърдечносъдови реакции, като нарастване на случаите на инфаркт на миокарда. По-

бавно развиващи се (от няколко часа до дни) и хронични косвени въздействия могат да се осъществят чрез белодробен оксидативен стрес/възпаление, предизвикано от вдишани замърсители. Пиковите концентрации на други атмосферни замърсители - и по-специално комбинацията от фини прахови частици и азотни оксиди - корелират с нарастване на броя на хоспитализациите поради потенциално фатални нарушения на сърдечния ритъм. Най-често такива хоспитализации се дължат на исхемична болест на сърцето и застойна сърдечна недостатъчност. Спрямо нервната и мозъчносъдовата система последиците включват: нарушения в развитието на нервната система, възпаление на невроните, оксидативен стрес, промени в кръвно-мозъчната бариера, главоболие, тревожност, инсулт, болест на Алцхаймер, болест на Паркинсон [29].

Сместа от компоненти в замърсяването на въздуха включва също и тежки метали, изпускани в атмосферата, например живак или олово. Много от тежките метали имат силно невротоксично действие върху човешкото тяло, особено при децата [29, 30].

Обсъждане на резултатите

Изменението на климата е значителна заплаха не само за човешкото здраве, но и за здравето на животните и растенията. Според прогнозите сред най-значимите последиствия за здравето в резултат на бъдещите климатични промени ще са:

- Увеличаване на смъртността (смъртните случаи) и заболяемостта (болестите), свързани с летните горещини
- Увеличаване на риска от злополуки и неблагоприятните последиците за общото благополучие вследствие на екстремни метеорологични явления (наводнения, пожари и бури).
- Промени във въздействието на различни болести, болести, пренасяни от гризачи или предавани чрез водата, или хранител.
- Промени в сезонното разпространение на някои алергенни видове полен, както и в обхвата на разпространението на вируси, вредители и патогени.
- Новопоявяващи се и отново появяващи се болести по животните, които увеличават предизвикателствата по отношение на здравето на животните и хората в световен мащаб.
- Новопоявяващи се и отново появяващи се вредители по растенията (насекоми,

патогени и други вредители) и болести, засягащи горските системи и системите за отглеждане на култури

- Рискове, свързани с промени в качеството на въздуха и съдържанието на озона. Чрез комбинацията от комплексните фактори които въздействат върху Биосфера и Човечество, възможно е да се представи една обща диаграма, която показва последователните етапи от въздействието от страна на антропогенните дейности върху глобалната екосистема (Фиг. 3) Антропогенната дейност е последвана от повишаване на парниковите газове и аерозолни замърсители. От своя страна климатът се затопля с повишаването на глобалната температура. Затоплянето на атмосферата е последвано от повишаване на концентрациите на метан в атмосферата. Метанът е предшественик за производството на озон. Както метанът, така и озонът имат отрицателно въздействие върху човешкото здраве, особено за респираторни заболявания. Тропосферният озон води до отслабване на процесите на фотосинтеза с краен резултат изсъхване на растителността. Тези газове действат опасно върху горските масиви с висок риск от възпламеняване на природни пожари. Изсъхването на растителността се превръща в горим материал. Високите атмосферни температури допринасят за спонтанен естествен пожар при наличие на засъхнали горими материали. Увеличаването на честотата на горските пожари води до рискове от изчезването на различни видове растения и животни. Резултатът от пожарите дава оголена почва, която еволюира в почви с по-висока стойност на албедото на единната система Атмосфера-Земя. Пожарите имат отрицателно въздействие върху човешкото здраве, което може да доведе до смъртни случаи. В резултат на пожарите масово горски площи се унищожават с малък темп за способността за регенерация.

Обезлесяването на милиони хектари горски повърхности води до промяна на физико-химичните свойства на почвите с еволюцията към почви с по-високи стойности на алbedo в сравнение с предишните стойности. По-високите стойности на албедото водят до по-чести природни катаклизми с екстремни колебания на атмосферните температури и до състояния на опустиняване на широки географски райони. Стойностите на албедото са увеличени от 0,14 на 0,35 поради опустиняването през 20 век. [31].

В работата [32] описват се за катаклизмите със съответни отрицателни въздействия върху екосистемите: „Горските пожари унищожават милиони хектари гори по света всяка година. И тъй като изменението на климата се влошава, други природни бедствия стават все по-чести и също причиняват обезлесяване, включително суши и наводнения. Става един порочен кръг – по-малко дървета означават по-сериозни промени в климата.“

Промяната на физико-химичните свойства на почвите и на атмосферата като цяло води до

засилване с висока честота на температурните колебания на атмосферата само в рамките на едно денонощие. Температурните вариации в големи предели водят до по-чести промени в атмосферното налягане. Тези чести вариации могат да доведат до засилване на ветровете и на ураганите. Замърсяващите аерозоли могат да намалят размера на дъждовните капки и в резултат на това можем да имаме много редки случаи на дъжд с намалена честота, нисък интензитет, слаб поток с кратка продължителност на дъжда.



Фиг. 3. Последователни циклични етапи на въздействието върху глобалната екосистема от страна на антропогенната дейност

Намалената честота на дъждовете може да доведе до суша и опустиняване.

Опустиняването води до допълнително изчезване на флора и фауна, което може да има косвено отрицателно въздействие върху човешкото здраве. Екстремните температурни промени през сравнително кратки интервали от време, произтичащи от високата стойност на албедото на единната система Земя-атмосфера, могат да имат отрицателно въздействие върху хората с артериална хипертония. По-високите стойности на албедото на тази единна система Земя-атмосфера от друга страна има резултат за по-ниска температура на големи височини в горната част на атмосферата. Това понижаване на температурата в горната част на атмосферата допринася за по-бързия процес на кондензация на дъждовни капки с по-малки размери поради аерозолни замърсители. По-малките кондензирани водни частици имат по-висок капацитет на отразяване на слънчевата светлина (по-високо алbedo). От друга страна, бързата кондензация води до бързи валежи и

точно тези валежи могат да бъдат продължителни с висока интензивност с краен резултат за наводнения и урагани. Тези природни явления които се учестват в последно време допринасят за допълнително размножаване на инфекции и болести. За да се поддържат нарастващите изисквания на населението и самата еволюцията на сферата на съвременните продукти (Техносфера), е необходимо дори да се засилят антропогенните дейности. Поддържането на здравето на населението, което като цяло зависи от състоянието на Биосферата, изисква разработването на нови, по-ефективни вещества с терапевтичен ефект, които идват или чрез интензификация на химичните технологии, или чрез фитотерапия, която изисква използването на лечебни растения. А именно интензификацията на химическата технология е метод за интензификация на допълнителна антропогенната дейност. Като цяло, развитието на нови технологии с течение на времето предполага интензификация на антропогенната дейност. Разработването на ваксини

например с цел борба с COVID-пандемията води понякога до свръхпроизводство на тези ваксини и впоследствие могат да са сериозен „отпадък“, за което се изисква контрол от специални здравни инспекции и органи, иначе ще са сериозни отпадъци с отрицателен разрушителен ефект върху Биосферата. Обобщавайки това описано по-горе, цикълът отново се затваря с антропогенната дейност. (Фиг.3) Но антропогенната дейност има друг по-дълбок смисъл със всеки нов етап (нов фактор) от цикъла. Тук моментите са от такъв характер, че се произвеждат все повече продукти които съдържат вредни компоненти за здравето на човека със много странични ефекти, а от тука и развитие на много симптоми с алергичен произход с по нататъшно развитие на патологични състояния свързани с респираторни заболявания, захарен диабет, наднормено тегло, депресии, и др.

Произведени продукти с найлонови торби освобождават микропластмасови влакна и са способни да са в суспендирано състояние в атмосферата. Всяка година в тялото на всеки човек проникват средно около 74000 частици пластмаса с неизвестни засега последици за здравето. Учените обявиха, че са открили микропластмаса, която тече през нашите кръвоносни съдове, като средно за всеки милилитър кръв са измерили 1,6 микрограма пластмасов материал, а най-високата концентрация, измерена в проучването, е била малко над 7 микрограма [33].

Сега обаче се оказва, че микропластмаси циркулират в ниски нива дори и дълбоко в белите ни дробове. Най-солидното изследване от този вид, на екип от Университета в Хъл и Медицинското училище Хъл Йорк, е открило 39 микропластмасови частици (всяка с размер най-малко три микрометра) в 11 от 13 проби от белодробна тъкан от живи хора. Тези нива са значително по-високи спрямо всички предишни лабораторни тестове [34].

Възниква постоянен въпрос дали състоянието на глобалната екосистема би имало възможност да се възстанови и да се върне към състоянието, което е било преди няколко десетилетия. Тоест можем да обсъждаме обратимостта на процесите в природата. Може да се каже, че в настоящия момент Биосферата се характеризира повече с невъзможността да има начин на обратимост поради изчезването на много видове флора и фауна. Или може да се предполага за много бавен път на обратимост. Като цяло необратимите процеси се

характеризират със състояния с краен резултат на изчезване на видове животни и растения и тяхното възстановяване става почти невъзможно. Тогава е необходима такава антропогенна дейност, която разчита на работата, извършена върху Биосферата от страна човечеството. Характерно за необратимите процеси е, че преобладават неравновесните състояния с големи флукутации на параметри (например атмосферна температура). За да се получи първоначалното състояние на екосистемите като за тези от преди стотици години, е необходимо да се извърши наистина една работа върху системата. Тоест, Човекът е движещата сила, която трябва да извършва работа с цел постигане на баланс както за атмосферата, така и за Биосферата като цяло. Следователно цикълът отново се затваря от нивото на природните катаклизми. В зависимост от резултата, който се получава след извършената от човека работа върху тази сложна система с цел наблюдение и контрол на екологичното състояние, можем да постигнем подобряване на емисиите при по-ниски нива на замърсяващи газове. Огромната маса въглероден диоксид като цяло може да се изразходва за процеса на фотосинтеза с възможно най-голямото увеличение на горските повърхности. Тогава можем да възстановим някаква степен на нормалното състояние на климата според тази диаграма чрез подобряване на всеки фактор от представената циклична диаграма. Емисиите наистина могат да бъдат намалени, ако на световното ниво се решава съвместно чрез закони способи за алтернативни форми на енергия. Необходимо е широкомащабно използване на слънчевата енергия, енергията на водата и на вятъра с разработването на специални ефективни технологии, което е най-важната задача в днешното време.

Заключение

Околната среда ни осигурява необходимите условия за живот, но от нас зависи дали искаме да използваме възможно най-чиста среда и чист въздух. Замърсяването на планетата се влошава от ден на ден и изглежда, че населението не обръща внимание на този вреден процес. Убеждението, че този проблем е само за специалисти и международни форуми, е колкото грешно, толкова и сериозно. Опазването на планетата е световен проблем и затова цялото човечество трябва да поеме тази отговорност. Борбата срещу замърсяването на

цялата планета изисква сътрудничество и дори съвместно международно сътрудничество и затова от нас зависи дали ще живеем в чиста, здравословна и незамърсена околна среда. В силата на човека е да вземе ефективни мерки и да намери решения, за да спре продължаването и задълбочаването на този вреден процес на замърсяване.

Литература

1. Manucci PM, Franchini M. Health effects of ambient air pollution in developing countries. *Int J Environ Res Public Health*. (2017) 14:1048 10.3390/ijerph14091048

2. Hopewell J, Dvorak R, Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci*. 2009 Jul 27;364(1526):2115-26. doi: 10.1098/rstb.2008.0311. PMID: 19528059; PMCID: PMC2873020.

3. World Wildlife Fund. 2019. No Plastic in Nature: Assessing Plastic Ingestion from Nature to

People. https://d2ouvy59p0dg6k.cloudfront.net/downloads/plastic_ingestion_web_spreads.pdf

4. Ellen MacArthur Foundation. 2017. The New Plastics Economy: Rethinking the future of plastics. <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/publications/the-new-plastics-economy-rethinking-the-future-of-plastics-catalysing-action>

5. Guenther, R., & Balbus, J. (2014, December). Primary protection: Enhancing health care resilience for a changing climate. <https://toolkit.climate.gov/sites/default/files/SCRHCFI%20Best%20Practices%20Report%20final2%202014%20Web.pdf>

6. www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases

7. Mehdi Mirsaedi , Hooman Motahari , Mojdeh Taghizadeh Khamesi , Arash Sharifi , Michael Campos, and Dean E. Schraufnagel, *Climate Change and Respiratory Infections, Annals of the American Thoracic Society* ,Volume 13, Issue 8, 2016, ORCID ID: 0000-0001-5298-8442 (M.M.)

8. Kjellstrom T, McMichael AJ. Climate change threats to population health and well-being: the imperative of protective solutions that will last. *Glob Health Action* 2013;6:20816.

9. McMichael AJ, Friel S, Nyong A, Corvalan C. Global environmental change and health:

impacts, inequalities, and the health sector. *BMJ* 2008;336:191–194.

10. Schwartz J. What are people dying of on high air pollution days? *Environ Res* 1994;64:26–35.

11. Neupane B, Jerrett M, Burnett RT, Marrie T, Arain A, Loeb M. Longterm exposure to ambient air pollution and risk of hospitalization with community-acquired pneumonia in older adults. *Am J Respir Crit Care Med* 2010;181:47–53.

12. Schwartz J. PM10, ozone, and hospital admissions for the elderly in Minneapolis-St. Paul, Minnesota. *Arch Environ Health* 1994;49:366–374.

13. Dennekamp M, Carey M. Air quality and chronic disease: why action on climate change is also good for health. *N S W Public Health Bull* 2010;21:115–121.

14. Zanobetti A, O'Neill MS, Gronlund CJ, Schwartz JD. Summer temperature variability and long-term survival among elderly people with chronic disease. *Proc Natl Acad Sci USA* 2012;109:6608–6613.

15. Rogers DJ, Wilson AJ, Hay SI, Graham AJ. The global distribution of yellow fever and dengue. *Adv Parasitol* 2006;62:181–220.

16. De Sario M, Katsouyanni K, Michelozzi P. Climate change, extreme weather events, air pollution and respiratory health in Europe. *Eur Respir J* 2013;42:826–843.

17. Becker S, Fenton MJ, Soukup JM. Involvement of microbial components and toll-like receptors 2 and 4 in cytokine responses to air pollution particles. *Am J Respir Cell Mol Biol* 2002;27:611–618.

18. Bartra J, Mullol J, del Cuvillo A, D'ávila I, Ferrer M, J'auregui I, Montoro J, Sastre J, Valero A. Air pollution and allergens. *J Investig Allergol Clin Immunol* 2007;17:3–8.

19. Burnett RT, Dales RE, Raizenne ME, Krewski D, Summers PW, Roberts GR, Raad-Young M, Dann T, Brook J. Effects of low ambient levels of ozone and sulfates on the frequency of respiratory admissions to Ontario hospitals. *Environ Res* 1994;65:172–194.

20. Rylander C, Odland JO, Sandanger TM. Climate change and the potential effects on maternal and pregnancy outcomes: an assessment of the most vulnerable—the mother, fetus, and newborn child. *Glob Health Action* 2013;6:19538.

21. Sheffield PE, Landrigan PJ. Global climate change and children's health: threats and

strategies for prevention. *Environ Health Perspect* 2011;119:291–298.

22. Bernard SM, Samet JM, Grambsch A, Ebi KL, Romieu I. The potential impacts of climate variability and change on air pollution-related health effects in the United States. *Environ Health Perspect* 2001;109:199–209.

23. Jorres RA, Holz O, Zachgo W, Timm P, Koschyk S, Müller B, Grimminger F, Seeger W, Kelly FJ, Dunster C, et al. The effect of repeated ozone exposures on inflammatory markers in bronchoalveolar lavage fluid and mucosal biopsies. *Am J Respir Crit Care Med* 2000;161:1855–1861.

24. EEA (2014). Air quality in Europe — 2014 report

25. WHO. Environment and Health Information System (ENHIS) database.

26. WHO (2003). Health Aspects of Air Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen Dioxide

27. HEAL (2013). The Unpaid Health Bill - How coal power plants make us sick?

28. Al-Kindi, S.G., Brook, R.D., Biswal, S. et al. Environmental determinants of cardiovascular disease: lessons learned from air pollution. *Nat Rev Cardiol* 17, 656–672 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41569-020-0371-2>

29. Armas FV. 2022. Neuroinflammation and Neurodegeneration of the Central Nervous System from Air Pollutants: A Scoping Review. *Toxics*. <https://www.mdpi.com/2305-6304/10/11/666>

30. Saikat Mitra, Arka Jyoti Chakraborty, Abu Montakim Tareq, Talha Bin Emran, Firzan Nainu, Ameer Khusro, Abubakr M. Idris, Mayeen Uddin Khandaker, Hamid Osman, Fahad A. Alhumaydhi, Jesus Simal-Gandara, Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity, *Journal of King Saud University* -

Science, Volume 34, Issue 3, 2022, 101865, ISSN 1018-3647,

<https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>.
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1018364722000465>

31. Climate and changes in the albedo of the surface,

<https://www.britannica.com/science/climate-meteorology/Climate-humans-and-human-affairs>

32. Deforestation: causes, consequences and climate change, 2022, <https://ecotree.green/en/blog/deforestation-causes-consequences-and-climate-change>

33. M. Damyanov, 2022, Mikroplastmasata v choveshkoto tyalo: Kakvo znaem i kakvo ne znaem,

<https://chr.bg/istorii/priroda/mikroplastmasata-v-choveshkoto-tyalo-kakvo-znaem-i-kakvo-ne-znaem/>

34. Mikroplastmasite pronikvat v nay-dalbokata chast na belite drobove,

<https://nauka.bg/mikroplastmasite-pronikvat-nai-dalbokata-chast-belite-drobove/>

Михай Петров

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Математика и Физика
e-mail: mihpetrov@abv.bg

Здравка Николаева

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Математика и Физика
burievazdr@yahoo.com

Александър Димитров

Университет „Пр. Асен Златаров”, Бургас
Катедра Екология и Опазване на Околната
Среда, al_dim_2000@abv.bg



КИНЕТИЧНИ ХАРАКТЕРИСТИКИ НА СРЕДНОДЕСТИЛАТНА ФРАКЦИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИЕ

Милена Димитрова, Александър Димитров, Йорданка Ташева

KINETIC CHARACTERISTICS OF OXIDATION OF MIDDLE DISTILATED FRACTION

Milena Dimitrova, Alexander Dimitrov, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: *Desulphurization of middle distilled fractions have been investigated by chemical oxidation of with hydrogen peroxide in the presence of an acid catalyst such as formic acid and acetic acid, followed by determination of thermodynamic and kinetic characteristics of different formed oxidative mixtures.*

Key words: oxidation process, desulfurization, gas oil, kinetic characteristics

Въведение

През 2003 година Европейският парламент прие директива 2003/17/ЕС, която поставя ограничение върху съдържанието на сяра в дизеловите горива от 10 ppm, влизащо в сила от 01.01.2009 година [4].

В РБългария съгласно ПМС 223/23.09.2008, изискванията за съдържание на сяра в дизеловите горива от 01.01.2009 година е 10 ppm, а за газол за промишлени и комунални цели – 0,2%, като от 2010 година изискването за този показател е под 0,1% .

Директивите на ЕС ограничаващи производството на горива с максимално съдържание на сяра от 10 mg/kg налагат на производителите на автомобили да постигнат значителен, допълнителен прогрес в посока подобряване на конструкцията на двигателите в превозните средства. Потенциалният принос на горива с максимално съдържание на арени под 11% е в посока постигане целта на Европейската Общността от 120 g/kg за средна емисия на CO₂ [4].

За да се защити човешкото здраве и околната среда страните – членки на ЕС трябва да наложат съгласно Директива 2003/17/ЕО, изискването горивата да бъдат търгувани само, ако те са в съгласие с по-строги европейски спецификации (напр. EN 590) за защита на околната среда. Процедурата за защита е дерогирана от информационната система, постановена от Директива 98/34/ЕО на Европейския парламент и Съвета от 22 юни

1998, изискваща предоставянето на информация в областта на техническите стандарти и разпоредби и правила за обществени информационни услуги [5].

Емисиите от двигателите, инсталирани на непътни мобилни съоръжения и селскостопански и горски трактори трябва да са в съгласие с ограниченията определени в Директива 97/68/ЕО на Европейския парламент и решенията на Европейския съвет от 16 декември 1997 за сближаване на законодателствата на страните-членки за емисиите от газообразни и твърди замърсители причинявани от двигателите с вътрешно горене, които ще се инсталират на непътни мобилни съоръжения и в Директива 2000/25/ЕО на Европейския парламент и Съвета от 22 май 2000г. са утвърдени действията, които трябва да се предприемат срещу емисиите от газообразни и твърди замърсители излъчвани от двигателите предназначени да снабдяват с енергия селскостопански и горски трактори. Вместването в ограниченията за тези емисии ще стане все по обвързано с качеството на течните горива, използвани от горепосочените двигатели и затова е включено определение за гориво извънпътна техника в Директива 98/70/ЕО [5].

Масовата употреба на бензин и дизелово гориво с максимално съдържание на сяра от 10 mg/kg беше осигурено от 01 януари 2009 и в РБългария, за да се позволи на промишлеността за производство на горива да има достатъчно време, за да направи необходимите инвестиции, за да адаптира производствените

си планове. В допълнение, пълното въвеждане на бензин и дизелово гориво с максимално съдържание на сяра от 10 mg/kg от 01 януари 2009 ще намали емисиите от конвенционални замърсители от съществуващия парк от моторни средства, което ще доведе до подобрения в качеството на въздуха, и гарантиране редуциране на емисиите газове, причиняващи парников ефект [4].

На основа литературни данни, в които се предлагат методи за почистването на среднодестилатните фракции от нежеланите компоненти и същевременно постигане на изискванията на международните стандарти, чрез комбиниране на технологиите за екстракция с хидроочистване, автори комбинират методите на окисление, екстракция и адсорбция и по този начин постигат по-добри резултати. Изследванията са проведени при изменение количеството на окислителя – водороден пероксид в среда на мравчена или оцетна киселина. Най-ефективно намаление на съдържанието на аренови въглеводороди се наблюдава при използване на съотношението водороден пероксид:карбоксилова киселина = 1:4 [1].

Компанията Petro Star Inc. е предложила процес, при който дизеловото гориво се смесва с пероксиоцетна киселина и окислението на серните съединения се провежда при температура 100 °C и атмосферно налягане. В лабораторни условия съдържанието на сяра се понижава от 4 200 ppm до 10 ppm, при което освен отстраняване на серните съединения се повишава цетановото число и се понижава съдържанието на аренови въглеводороди [2].

Създадена е технология Uni Pure, при която серните съединения се окисляват до сулфони от нефтопродуктите в присъствие на катализатор (не се съобщава състава), разтворен във вода при практически атмосферно налягане и температура 120 °C. Тази технология позволява за времетраене 5 минути да се понижи съдържанието на сяра от 270 до 2 ppm [3].

Скоростта на окисление на серните съединения може да бъде увеличена чрез въздействие с ултра звук или фотохимично. Компанията Sulph Co е разработила процес на окисление на серните съединения в емулсия „вода - гориво“ с водороден пероксид. Процеса протича в присъствие на катализатор при температура 70-80 °C и атмосферно налягане в реактор с ултра звук. За 1 минута в дизеловото гориво съдържанието на сяра може да се намали до 10 ppm, при това този процес е икономически изгоден, според оценка на експертите

той е два пъти по-евтин от хидроочистването. За първи път тази технология е приложена в Италия и произвежда по 350 барела/ден десулфурирано дизелово гориво [3].

В настоящата статия са изчислени кинетичните характеристики чрез познати физикохимични формули на процеса на окисление на избрана от нас среднодестилатна фракция, а именно газьол за промишлени и комунални цели.

Експериментална част

Изчислени бяха активиращата енергия, скоростната (реакционната) константа и константата на Арениус на отделните окислителни системи.

Установи се, че стойностите на скоростната константа на реакцията не зависи от начина на провеждане на процеса и бяха определени от кинетичните характеристики на реакцията. Константата на скоростта на процеса на окисление беше изчислена за серните съединения на изследваната среднодестилатна фракция беше изчислена по добре познатото физикохимично уравнение.

Въз основа на изчислената скоростна константа и получените експериментални резултати беше определен порядък на реакцията. За процеса на окисление на изследваната от нас газьолева фракция от серни съединения, химичната реакция беше определена като реакция от първи порядък.

На изследваната проба – газьол за промишлени и комунални цели, първоначално бяха определени физикохимичните показатели, представени в Таблица 1. След това изследваната от нас среднодестилатна фракция беше подложена на процеса на окисление в лабораторни условия с мравчена и оцетна киселина в присъствие на катализатор 0,1 % калиев перманганат при условия, описани в предходна работа и съотношение среднодестилатна фракция: мравчена/оцетна киселина = 1:4/4:1, след което бяха изчислени и кинетичните характеристики, а именно скоростната константа на процеса и периода на полуразпад. Получените резултати са отразени в таблици от 2 до 5.

Таблица 1. Физикохимични характеристики на използваната среднодестилатна фракция

№	Показател	Метод	стойност
1.	Плътност при 20 °С, kg/m ³	БДС EN ISO 3675	864.0
2.	Дестилационни х-ки н.к., °С	БДС EN ISO 3405	70
	10 %., °С		122
	20 %., °С		176
	30 %., °С		235
	40 %., °С		284
	50 %., °С		325
	60 %., °С		360
	До 130 °С, %		11.0
	До 150 °С, %		15.0
	До 200 °С, %		24.0
	До 360 °С, %		60.0
	К.к., °С		-
	Добив, %		64.0
	Остатък + загуби, %	36.0	
3.	Съдържание на асфалтени, %	БДС ISO 10307-1	0.48
4.	Съдържание на сяра, %	БДС ISO 8754	0.20

Резултати и обсъждане

В следващите таблици са представени получените стойности за изчислените кинетични характеристики на отделните системи: среднодестилатна фракция:окислител.

Както се вижда от представените резултати върху скоростната константа и периода на полуразпад, основно влияние оказва състава на

суровината, в по-малка степен вида на окислителя и температурата.

Таблица 2. Кинетични характеристики на системата среднодестилатна фракция :оцетна киселина /1:3/

Температура, К	Съдържание на сяра, mg/kg	Скоростна константа, к.10 ⁴ , s ⁻¹	Период на полуразпад, s
293.15	432.5	17.61	393.42
298.15	422.1	8.83	784.60
303.15	401.2	5.92	1170.37
308.15	389.3	4.45	1555.70
313.15	356.4	3.59	1928.85
318.15	332.1	3.01	2301.43
323.15	302.1	2.60	2666.98

Таблица 3. Кинетични характеристики на системата изследвана суровина:мравчена киселина /съотношение 1:2/

Температура, К	Съдържание на сяра, mg/kg	Скоростна константа, к.10 ⁴ , s ⁻¹	Период на полуразпад, s
293.15	387.5	17.83	388.7465
298.15	367.4	8.96	773.6008
303.15	342	6.01	1153.362
308.15	311.6	4.54	1527.186
313.15	278.1	3.66	1895.201
318.15	265.3	3.06	2268.185
323.15	161.2	2.67	2594.128

Таблица 4. Кинетични характеристики на системата изследвана суровина:мравчена киселина /съотношение 1:3/

Температура, К	Съдържание на сяра, mg/kg	Скоростна константа, к.10 ⁴ , s ⁻¹	Период на полуразпад, s
293.15	498.6	17.27	401.2607
298.15	456.2	8.75	792.1784
303.15	405.3	5.91	1171.624
308.15	385.4	4.46	1554.157
313.15	356.1	3.59	1928.708
318.15	334.5	3.01	2302.701
323.15	298.9	2.60	2665.12

Таблица 5. Кинетични характеристики на системата изследвана суровина: мравчена киселина /съотношение 1:4/

Температура, К	Съдържание на сярата, mg/kg	Скоростна константа, $\text{к.}10^4, \text{s}^{-1}$	Период на полуразпад, s
293.15	488.5	19.90	3482.335
298.15	436.6	11.51	6020.722
303.15	375.4	9.07	7638.989
308.15	355.6	7.18	9651.542
313.15	322.1	6.29	11010.75
318.15	287.3	5.77	12001.65
323.15	276.9	5.10	13599.89

Заклучение

Изследвана е възможността за намаляване на серните съединения в среднодестилатна фракция – газьол за промишлени и комунални цели чрез окислението му при атмосферно налягане и не високи температури.

Въз основа на проведените лабораторни опити и експерименти бяха изчислени кинетичните характеристики на отделните лабораторни процеси на окисление.

От показаните резултати може да се направи заключението, че с повишаване на температурата скоростната константа намалява при всички изследвани от нас системи, а стойностите на периода на полуразпад се увеличават, което най-вероятно се дължи на извършващи се в отделните системи межумолекулни взаимодействия.

От направените експерименти и изчислени кинетични характеристики се установи, че по-

добри резултати се получават при използване на окислител мравчена киселина.

Литература

1. Babich J., Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, *Fuel* 82 (2003), 607.
2. Corro G., Sulfur impact on diesel emission control—a review, *React. Kinet. Catal. Lett.* 75 (2002), 89.
3. Cooper B., K. Knudsen, Ultra deep desulfurization of diesel: how an understanding of the underlying kinetics can reduce investment costs, in: Book Chapter-10 in, *Practical Advances in Petroleum Processing*, (2006), p. 297.
4. Mubic M., K. Sertiæ, Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compound from Petroleum Fractions, *Chem. Biochem. Eng.*, 27 (1), (2013), p.101.
5. Serhiy P., Application of non catalytic oxidative desulfurization process for obtaining diesel fuels with improved lubricity, *Chemistry and Chemical Technology* vol. 6, 2, (2012), p.68

Милена Димитрова,
Александър Димитров,
Йорданка Ташева
Университет „Проф. д-р Асен Златаров“-Бургас
Катедра: Индустриални технологии и мениджмънт
бул. Якимов 1, Органичен корпус, Бургас
e-mail: jtasheva_2006@abv.bg



ПРИЛОЖЕНИЕ НА КАРТОФЕНИТЕ ОБЕЛКИ КАТО БИОСОРБЕНТ

Наталья Ангелова, Александър Димитров, Йорданка Ташева

APPLICATION OF POTATO PEELS AS BIOSORBENT

Natalia Angelova, Aleksandar Dimitrov, Yordanka Tasheva

ABSTRACT: *Up to now, the adsorption can be a promising choice innovation has attracted growing academic and industrial attention in the concept of the foremost effective and attainable procedures, not only for its possibility as a good practice for complete cleanup of oil but too for the advantageous post-treatment of oil-loaded sorbent using efficient waste managements. High-efficient oil sorbent is required to own desirable characteristics, like excellent hydrophobicity, highest uptake capability, quick oil sorption rate, low cost, and high buoyancy.*

The present work deals with the use of natural sorbent (potato peels) for various substances and compounds and neutralization of organic contamination.

Key words: oil spill, potato peels, adsorption, environmental protection

Въведение

Разливи на петрол или петролни продукти във водни басейни са предпоставка за големи екологични катастрофи [1-3].

При аварии на танкери замърсените площи са огромни [4].

Нискокипящите компоненти се изпаряват интензивно, а образуваните коагуланти се отлагат на морското дъно или се отнасят от теченията [5].

Малка част от изпуснатите продукти образуват емулсия под формата на тънък слой на морската повърхност, който води до унищожаване на цели екосистеми [6].

Известно е, че нефтът е един от най-важните енергийни ресурси в съвременното индустриално общество. Той се използва широко в нефтохимията, транспорта, машиностроенето и други важни области. Докато петролът се експлоатира, транспортира, използва и съхранява, съществува риск от разлив, който причинява значително въздействие върху околната среда поради катастрофи с танкери, експлоатационни аварии, повреди на оборудване или природни бедствия. Разливът на нефт не само води до загуба на невъзобновяеми ресурси, но и застрашава здравето на морските обитатели и хората. Замърсяването на околната среда, причинено от нефтени разливи, предизвиква все по-голяма загриженост, поради което става наложително да се разработят

стратегии за отстраняване на нефтени разливи [7].

Изгарянето, дисперсантите, скимерите, бонови заграждения, сорбентите и биоремедиацията са някои от мерките, които обикновено се използват за решаване на тези проблеми с изтичането на нефт. При това изгарянето и повечето дисперсанти могат да причинят вторично замърсяване, скимерите и бонови заграждения са неефективни за отстраняване на следи от нефт, от смес от нефт и вода, докато биоремедиацията е ефикасна, но скъпа. Прилагането на сорбенти обаче е ефективен, икономичен и екологичен начин за справяне с нефтени разливи, не само поради възможността за пълно почистване на нефта, но и поради удобното последващо третиране на натоварените с нефт сорбенти. Когато става въпрос за сорбционни материали, те обикновено могат да бъдат категоризирани на неорганични минерални материали, синтетични органични материали и органични природни материали. Тези три вида материали са широко изследвани за отстраняване на масла. Неорганичните минерални материали, включително глина, перлит, графит, зеолити, пясък и диатомит, показват недостатъчна плаваемост, нисък капацитет на сорбция на нефт и лоша възможност за повторно използване. Най-често използваните синтетични органични материали са полипропилен, суперхидрофобни гъби и полиуретан. Тези сорбенти са доста ефикасни, но основен

недостатък е тяхната неразградимост. В сравнение с неорганичните минерални и синтетичните органични материали, сорбентите с природен произход са привлекателни поради удобното им събиране, пълното отстраняване на маслата и лесното им обезвреждане с минимална опасност за околната среда [3].

Активният въглен се използва широко като ефективен адсорбент за отстраняване на багрила от отпадъчни води или водни разтвори поради високия си адсорбционен капацитет; но разходите за производство и регенерация са много високи и това ограничава прилагането му за процеси на контрол на замърсяването. През последните години се наблюдава нарастващ интерес към използването на евтини селскостопански материали като адсорбент за отстраняване на промишлени отпадни води или отпадъчни води. Проведени са и редица изследвания за отстраняване на багрила от воден разтвор [8]. Въпреки това, изследователският интерес към прилагането на по-нови, по-икономични, лесно достъпни и високоефективни адсорбенти все още е в процес на развитие.

Картофените обелки представляват биоотпаден материал и са използвани като сорбент, поради голямото им количество, което се генерира от домакинства и заведения за обществено хранене [9].

През 2016 г., в световен мащаб, са произведени около 376 милиона тона картофи. Установено е, че близо 14% от събраната реколта в световен мащаб е предопределена за производство на чипс и нишесте. Останалата част от реколтата се използва в домашни условия. Известно е, че обелването на картофите обикновено е обичайно прилаганият подход за предварителна обработка. Световното производство на картофени обелки се оценява на 70-140 хил. тона годишно. Произведените обелки могат да се използват за различни цели, включително за производство на биогаз, суровина, и торове [9].

Превръщането на тези отпадъци в евтин, универсален адсорбент за отстраняване на тежки метали, багрила, лекарства, др., и едновременно с това пречистване на отпадъчните води, би било решение за премахване на тези отпадъци. Тъй като са богати на висококачествени съставки, особено полизахариди и лигнин [9], които могат да бъдат превърнати във въглероден материал чрез изгаряне, картофените обелки биха били универсален зелен адсорбент.

В свое изследване автори докладват, че 4500 фунта (2040 kg) картофи се използват в един ресторант/седмично. Изчислено е, че ако картофените обелки представляват 10% от картофите, тогава количеството картофени обелки от един ресторант е 450 фунта (над 200 kg). Съдържанието на вода в картофените обелки е около 79 %, а количеството картофени обелки на прах е 105 kg седмично [9].

Изследвани са картофени обелки на прах в качеството на сорбционен материал за адсорбиране на отработени смазочни масла от повърхността на морска вода. Този отпадъчен материал от биомаса може да се използва като сорбционен материал след обработка. Оценката е, че те имат сорбционен капацитет от 2,15 g масло / g сорбент. Освен това, на база на направените изследвания и установяване на оптималните параметри – температура и време на контакт е установено, че картофените обелки могат да адсорбират маслото за кратко време и при стайна температура, както и могат да задържат в себе си маслото за дълго време. Това е много важно свойство, което се нарича задържане. Въз основа на построената адсорбционната равновесна изотерма е доказано, че процеса на адсорбция се описва като процес на адсорбция от втори порядък. [9].

Възстановяването, анализването и използването на картофени обелки са изследвани от други автори [10].

Биоадсорбентите, които са произведени от селскостопански странични продукти, могат да действат като важен материал за адсорбция на токсични метали.

Доказано е, че ефективността на адсорбцията зависи от полярността и функционалните групи, прикрепени към адсорбента, морфологията на повърхността, повърхностната площ и разпределението на размера на порите на адсорбента [11].

От друга страна, картофените обелки създават проблеми при управлението на отпадъците, въпреки че имат известен потенциал за компостиране.

Като се имат предвид горните критерии, картофената кора е избрана за приготвяне на биосорбент и за определяне на потенциала и адсорбционния капацитет за отстраняване на токсични метали от отпадъчни води. Ето защо е направено проучване с цел да се подготвят и характеризират картофени обелки за третиране на Pb(II), Cr(III), Cd(II) и Cu(II) от отпадъчни води, да се изследва влиянието на на-

чалните концентрации на металите, рН, дозировката, размера, температурата на разтвора и времето за контакт върху равновесието при периодични адсорбционни експерименти и да се разработи концептуален модел за ефективността на третиране на картофени обелки като адсорбент. Установено е, че ефективността на отстраняване се увеличава чрез увеличаване на дозата на адсорбента и намаляване на размера на частиците. Процентът на отстраняване на Cd(II), Pb(II), Cu(II) и Cr(III) леко се увеличава с увеличаване на температурата на разтвора. Данните за адсорбционното равновесие, получени за отстраняването на Cu(II), Cr(III) и Pb(II) йони върху изследваните адсорбенти, показват най-добро съответствие с изотермата на Лангмюир, а Cd(II) - с изотермата на Фройндлих. Показано е, че реакцията е термодинамично благоприятна и следва кинетика от псевдосекунден ред или реакция от втори порядък. Докладваното изследване показва, че адсорбентът от картофени обелки може да бъде икономически изгоден адсорбент за многократно употреба и ефективна алтернатива на евтин адсорбент за отстраняване на Cd(II), Pb(II), Cu(II) и Cr(III) от отпадъчни води [11].

В свое авторско научно изследване се докладва за друго приложение на картофените обелки като адсорбент, а именно потенциалът на бели картофени обелки на прах за отстраняване на багрилото метилово червено от воден разтвор. Оцветителите са естествени или синтетични цветни органични съединения, които имат свойството да придават цвят на вещества като текстил, влакна, памук и др. Многобройни синтетични багрила се използват широко в различни отрасли като текстилната, кожарската, печатарската, козметичната, хранителната, бояджийската, каучуковата, пластмасовата, пестицидната и фармацевтичната промишленост и други, за различни цели. Сред тези отрасли текстилната промишленост е най-големият производител на отпадъчни води от багрила в сравнение с другите отрасли. Промислените отпадъчни води от тези отрасли са една от основните причини за замърсяване на околната среда. Отпадъчните води, изхвърляни от багрилната промишленост, са силно оцветени, с огромно количество суспендирани органични вещества, които могат да бъдат токсични, мутагенни или канцерогенни. Други вредни въздействия на багрилата са подробно разгледани. Заустването на тези непречистени цветни отпадъчни води във водоп-

риемниците може да причини вреди на водните органи или на човешкия живот. Заустването на непречистени промишлени отпадъчни води е обезпокоително. Поради това е необходимо тези багрила да бъдат отстранени от отпадъчните води с подходяща технология, преди да бъдат заустени във водоемите [8].

През последните няколко десетилетия конвенционалните методи за пречистване на отпадъчни води за отстраняване на багрила включват биологични (аеробни и анаеробни), химични и физикохимични методи, като коагулация и флокулация, екстракция с разтворител, мембранна филтрация, озониране, йонен обмен, електрохимични техники, гъбична деколонизация и адсорбция. Отстраняването на багрила от отпадъчни води или промишлени отпадъчни води чрез метода на адсорбция напоследък се ползва с по-голяма популярност от другите методи за отстраняване на багрила. Процесът на адсорбция се характеризира с простота на дизайна, по-голяма ефективност, лесна експлоатация, нечувствителност към токсични вещества и рентабилност [8].

Бели картофени обелки на прах, като сорбент, са охарактеризирани чрез инфрачервена спектроскопия и микроскопски анализ. Проведени са изследвания за периодична адсорбция и са изследвани различни параметри, като време за контакт, доза на адсорбента, начална концентрация на багрилото, рН и температура, за да се наблюдава влиянието им в процеса на адсорбция на багрилото. Установено е, че оптималните условия за адсорбция на метилово червено върху адсорбента са: време на контакт - 80 минути, рН=2 и температура - 303 K, при начална концентрация на багрилото метилово червено от 50 mg/l и проба адсорбент от 1,0 g. Експерименталните данни за равновесната адсорбция на багрилото (метилово червено) най-добре се описват и съответстват на модела на изотермата на Фройндлих. Установено е, че максималният адсорбционен капацитет е 30,48 mg/g за адсорбцията на метилово червено. Кинетичните данни съответстват на кинетичен модел от псевдотори ред, т.е. реакция от втори порядък [8].

Картофените обелки са използвани също така за отстраняване на шествалентен хром от водни отпадъчни води. Отпадъчни води от производства като дъбене на хромирана кожа, металургия, хромиране, текстил, керамика, фотография и фотогравиране съдържат умерени до прекомерни количества съединения на шествалентния хром, надвишаващи обичайната

законова граница от 0,1 mg/l. Ремедиацията на тези води е необходима, тъй като при хората Cr(VI) причинява белодробен рак, язви, перфорации на носната преграда и увреждане на бъбреците. Адсорбцията на Cr(VI) от редица материали, като остатъци от агроиндустрията, горски отпадъци, обелки и листа от плодове, гъби, мъртви бактерии и диатомична биомаса са докладвани в литературата [11-13].

Проведени са и периодични експерименти с изкуствени отпадъчни води, състоящи се от калиев дихромат в дейонизиран вода. Изследвани са ефектите на началната концентрация на шествалентен хром, дозата на биосорбента и кинетиката на отстраняване. Дозата на адсорбента от 4 g/l е ефективна за пълното отстраняване на металния йон при pH 2,5 за 48 минути. Кинетичният процес на Cr(VI) върху картофени обелки на прах е тестван чрез прилагане на моделите на псевдопървия и псевдотория ред, както и на кинетичното уравнение на Елович, за да се съпоставят експерименталните данни и да се определят кинетичните параметри. Данните за адсорбцията са корелираха с изотермите на Лангмюир и Фройндлих. Изчислен е максималния капацитет за адсорбция на монослой от 3,28 mg/g с помощта на адсорбционната изотерма на Лангмюир, което предполага ограничен процес на адсорбция на функционални групи. Резултатите потвърждават, че картофените обелки са ефективен биосорбент за отстраняване на шествалентен хром от отпадъчни води [12, 13].

Наистина трудна категория замърсители на околната среда е тази, която се състои от фармацевтични съединения. Много от тези съединения не се отстраняват напълно от пречиствателните станции за отпадъчни води (ПСОВ) и следователно се откриват в повърхностните, подземните и питейните води по целия свят. Поради това въздействието на лекарствата/съединенията върху околната среда е от решаващо значение. В настоящото проучване картофени обелки са използвани за получаване на образци от въглерод след пиролиза или хидротермична обработка. След активиране с КОН и модифициране с окислителни агенти, гореспоменатите материали бяха използвани за отстраняване на две лекарствени съединения (дорзоламид и прамипексол) от синтетични водни отпадни води. Оценката на адсорбцията е направена с поредица от експерименти за адсорбция-десорбция, като са изследвани основни параметри като ефекта на pH, темпера-

турата, началната концентрация на лекарството, времето за контакт и способността за регенерация (pH на десорбция, цикли на повторна употреба). Характеристиката е извършена с помощта на SEM изображения и FTIR спектроскопия. Установеното оптимално pH за адсорбция е 2. Според адсорбционното равновесие и кинетичните експерименти най-добро приспособяване е постигнато чрез използване на уравненията на Фройндлих и псевдотория ред. Основното предимство на материалите е възможността за многократно употреба [14].

Заклучение

В настоящата статия е разгледана възможността за приложение на картофените обелки, като биосорбент за различни процеси на адсорбция и ефективно, евтино и лесно почистване на отпадъчни и морски води от различни по характер замърсители.

Литература

1. Dimitrov Al., D. Gogov, D. Yordanov, P. Petkov, 2008. *A possibility to contain the oil frequently flooded area by natural sorbents*. *Academical Journal Management and education*, Bourgas, 2008, vol. V (2), p. 244-247.
2. Dimitrov Al., D. Yordanov, D. Gogov, Z. Tsonev, P. Petkov, 2011. *Effectiveness of natural sorbents in reducing the oil spills*. *Oxidation Communications*, vol. 34, № 2, pp. 457-462.
3. Vlaev L., P. Petkov, A. Dimitrov, S. Genieva, 2011. *Cleanup of water polluted with crude oil or diesel fuel using rice husks ash*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 42, Issue 6, November, pp. 957-964.
4. Genieva S., S. Turmanova, A. Dimitrov, P. Petkov, L. Vlaev, 2012. *Thermal degradation of rice husks on a pilot plant. Utilization of the products as adsorbents for oil spill cleanup*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(1), pp. 111-118.
5. Dimitrov A., S. Genieva, P. Petkov, L. Vlaev, 2012. *Using of the product from pyrolysis of rice husks as adsorbent for purification of water basins from oil products*. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223 (8), pp. 5087-5095.
6. Sotirova E., S. Sotirov, A. Dimitrov, K.T. Atanassov, 2013. *On some applications of the game method for modelling. Part 3: Simulation of oil transformation in marine environment*.

Proceedings of the Jangjeon Mathematical Society, Volume 16, № 2, pp. 293-300.

7. Dimitrov A., P. Petkov, 2012. *Environmental impact of oil spills and effectiveness of methods for their cleaning*. Academical Journal Management and education, Bourgas, vol. VIII (4), pp. 139-150.

8. Enenebeaku C., N. Okorochoa, E. Uchechi, I. Ukaga, 2016. *Adsorption and Equilibrium Studies on the Removal of Methyl Red from Aqueous Solution Using White Potato Peel Powder*. International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy Submitted, Vol. 72, pp. 52-64.

9. Tontiwachwuthikul P., I. Al Zubaidi, E. Rennie, S. Schubert, M. Seitz, C. Selinger-Silva, 2016. *Remediation of Water from Waste Lubricating Oil Spill Using Potato Peels*. Proceedings of the 3rd International Conference on Fluid Flow, Heat and Mass Transfer (FFHMT'16) Ottawa, Canada – May 2 – 3, 2016, paper No. 163

10. Yodsanti N., "Recovery, analysis, and utilization of potato peels," MSc thesis, University of Alberta, 2002.

11. El-Azazy M., A. El-Shafie, A. Issa, M. Al-Sulaiti, J. Al-Yafie, B. Shomar, K. Al-Saad, 2019. *Potato Peels as an Adsorbent for Heavy Metals from Aqueous Solutions: Eco-Structuring of a Green Adsorbent Operating*. Journal of

Chemistry, Volume 2019, <https://doi.org/10.1155/2019/4926240>.

12. Aschale M., F. Tsegaye, M. Made, 2021. *Potato peels as promising low-cost adsorbent for the removal of lead, cadmium, chromium and copper from wastewater*. Desalination and Water Treatment, 222, pp. 405-415.

13. Aman T., A. Kazi, M. Sabri, Q. Bano, 2008. *Potato peels as solid waste for the removal of heavy metal copper(II) from waste water/industrial effluent*. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 63, pp. 116-121.

14. Kyzasa G., E. Deliyannia, 2015. *Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents*. Chemical Engineering Research and Design, 97, pp. 135–144

Наталья Ангелова,
Александър Димитров,
Йорданка Ташева
Университет „Проф. Асен Златаров“ Бургас
Катедра: „ЕООС“ и „ИТМ“
Адрес: 8010 Бургас, бул. Я. Якимов №1
e-mail: jtasheva_2006@abv.bg



ОСНОВНИ ГРАДИВНИ ЕЛЕМЕНТИ ЗА ПРОЕКТИРАНЕ НА IoT УСТРОЙСТВА

Тереза Стефанова

BASIC BUILDING BLOCKS FOR IoT DEVICES DESIGN

Tereza Stefanova

ABSTRACT: *The Internet of Things is a key driver of digital technology. IoT is already transforming many consumers and businesses, including creating entirely new business models and work opportunities. The IoT industry includes a variety of devices with a wide range of requirements needed to fulfill the many applications. IoT devices can connect to the Internet in a variety of ways. These devices also integrated with technology such as sensors, functional software and supporting network connections and actuators.*

The article examines the basic building blocks of the IoT devices, IoT design standards, low-power IoT device design, mixed-signal operation, choosing an appropriate compact design, and more. The distinctive features in the design process of the IoT devices are noted.

Key words: IoT devices; IoT devices designing; specificity in the IoT devices design.

Въведение

През последните години се развиват много нови пазари, като интелигентни домове, свързани автомобили, интелигентни мрежи и интелигентно здравеопазване, като предстои още много системи и сектори да бъдат свързани в близко бъдеще. Общото за всички тези пазари и свързани приложения е използването на данни в реално време от свързани „неща“, което подобрява всички видове процеси, спестявайки време и пари.

IoT индустрията включва различни устройства с широк набор от изисквания, необходими за изпълнение на много приложения. Смарт или IoT устройствата могат да се свързват с интернет по всякакъв начин. Тези устройства също са интегрирани с технология като сензори, функционален софтуер и поддържащи мрежови връзки и задвижващи механизми.

IoT устройствата разширяват интернет свързаността отвъд настолните компютри, лаптопи, смартфони и таблети. Тези устройства са с вградена технология за комуникация и взаимодействие по интернет. Те вземат решения в реално време и взаимодействат понякога с минимално или без участие от хората. Тези свързани устройства създават система, в която всеки апарат говори помежду си, за да автоматизира домовете, бизнеса и света около нас.

Едно IoT устройство обединява различни технологии, има възможност за работа със смесени сигнали и високоскоростен трансфер на данни, като същевременно минимизира консумацията на енергия. Поради тази причина, проектирането на IoT устройствата трябва да бъде много прецизно, за да се осигури висока надеждност и ефективност.

В статията са разгледани основните градивни елементи на IoT устройствата, стандартите за проектиране на IoT, проектиране на IoT устройства с ниска мощност, работа със смесени сигнали, подходящ компактен дизайн и др. Отбелязани са отличителните черти в процеса на проектиране на IoT устройства.

Основни градивни елементи

В основата си едно IoT устройство има няколко ключови компонента, които го определят: сензори, блок за безжична връзка и блок за управление на захранването. Основното предизвикателство при успешното проектиране на IoT е всички те да работят синхронно заедно.

Сензори

Сензорите се фокусират върху събирането на данни от външния свят. Най-често използваните сензори са за измерване на температура, налягане, влажност,

инфрачервена връзка, камери и RFID тагове. Когато се проектира IoT устройство, трябва да се има предвид не само информацията от реалния свят, която ще използва самото устройство, но също така, че то ще комуникира и с други сървъри, устройства и възли.

Изборът на сензори за използване в нови свързани продукти не се ограничава само до определяне и разглеждане на измерваните величини. Трябва да се има предвид средата, в която продуктът е внедрен и как ще се използва той, когато се определят кои видове сензори и конкретни сензори са необходими в проектираното устройство.

Изборът на сензори трябва да е съобразен с изискванията за дизайн и функционалност на проектираното устройство. Различните типове сензори имат различни нива на точност, граница на откриване, обхват на измерване, форм-фактор, изисквания за захранване и обхват на възможностите.

Когато се избират сензори трябва да се балансират необходимите възможности с механичната конструкция и корпуса на проектираното устройство. Например, ако става въпрос за мобилно устройство с малък обем, което същевременно да има необходимото ниво на точност и обхват на измерване.

Сензорите са проектирани да взаимодействат с аналогови устройства и системи, като по този начин сигналите, които събират, се извеждат като аналогови данни. Ако тази информация трябва да бъде обработена и прехвърлена към базова станция или съхранена в модул памет, аналоговият изход от сензора трябва да бъде преобразуван в цифров сигнал. Това означава, че ще трябва да се използва стандартен дизайн на смесен сигнал и техники за маршрутизиране, за да се осигури целостта на сигнала в устройството. Използваните сензори ще се нуждаят и от някаква поддържаща аналогова схема.

Видът на захранването също е важно съображение при работа с всяко мобилно устройство, което включва сензори, тъй като тези устройства вероятно ще се захранват от батерии. Ако възникнат проблеми със захранването, те могат да станат причина за промяна на работата на цифровите интегрални схеми в платката и за загуба на част от преобразуваните данни. Тези проблеми също могат да повлияят на точността на показанията на избрания сензор.

Модул за безжична връзка

Модулът за безжична връзка играе решаваща роля при свързването с всички системи извън устройството. Общите технологии за комуникация включват Bluetooth, Zigbee, WiFi и NFC. За директен достъп до интернет може да се използват, например GSM/LTE или WiFi. Устройствата за тези технологии имат различно време, когато са свързани, различни обхвати и различна консумация на енергия. Например, някои NFC устройства могат да се захранват безжично, за да комуникират с приемопредаватели, докато устройствата с активиран WiFi ще се нуждаят от постоянно включено захранване.

Модул за регулиране на мощността

Модулът за регулиране на мощността е ключов за преносимостта и комуникационните способности на проектираното устройство. Никое захранващо устройство или системата, свързана към него, не е застраховано срещу проблеми с целостта на сигнала или захранването, но прилагането на някои основни процедури за проектиране може да помогне за предотвратяване на появата им. Тези най-добри практики включват всичко от правилното подреждане на компонентите до избора на регулатор при проектиране на захранването. Ако устройството се захранва от батерия, проектирането с енергийна ефективност е от решаващо значение. За приложения с ниска мощност се предлагат интегрални схеми на линейни регулатори и превключващи регулатори. Такива интегрални схеми са подходящи за мобилни или други устройства, които могат да се включват в захранващата мрежа, но изискват ниска консумация на енергия. Независимо от консумацията на енергия в проектираното устройство, има някои основни съображения за проектиране на печатни платки, които трябва да се вземат предвид, за да се гарантира целостта на захранването и целостта на сигнала.

Специфика при проектирането на IoT устройства

За да се гарантира успешно проектиране на IoT, трябва споменатите технологии да се асемблират в компактно устройство. Това устройство трябва да е рентабилно и може да

се нуждае от допълнителни възможности за обработка на цифрови сигнали, обработка на естествен потребителски интерфейс, контролни операции или аналогово наблюдение.

Наблюдава се постоянен стремеж за създаване на IoT устройства с подобрена производителност, енергийна ефективност, по-голям обхват и намален размер. Едно устройство може да съдържа процесор, памет, блокове за графика, обработка и безжични вериги. За да се създаде възможно най-малкото устройство, много от тези елементи (но не всички) могат да бъдат поставени в една система върху чип (SoC - System-On-Chip). В зависимост от вида на системата, тя може да изпълнява различни функции, включително обработка на сигнали, безжична комуникация, изкуствен интелект и други.

Поради необходимостта от спестяване на пространство, отличителна черта на дизайн на IoT е, че целият продукт или платка са проектирани като едно цяло, за разлика от много по-малки отделни платки, които се използваха по-рано. При проектирането трябва да са отчетени и механичните размери на устройството, за да се гарантира управлението и целостта на сигнала.

Когато се проектира IoT, трябва да се има предвид, че сензорите и интегралните схеми се развиват бързо. Чиповете използвани в даден продукт, може да остаряят много бързо. Поради тази причина добро решение е да се раздели дизайн с под-вериги, което позволява систематичен подход и прави актуализирането на частите на веригата по-лесно.

Някои стандарти за IoT дизайн

Устройствата в IoT ще трябва да функционират, да комуникират и да се интегрират с други системи. Когато се проектира IoT устройство, трябва да се помисли как то се вписва в цялостната архитектура. Най-добрият начин да се направи това е чрез приемане и поддържане на стандарти. Използването на подходящи стандарти гарантират качество, надеждност и последователност в производството на електронни и комуникационни устройства.

За целта може да се подбере един стандарт и да се прилага, докато се създава даденото устройство. За да се гарантира дълготрайна работа на проектираното устройство, трябва да се има предвид не само основната му

функционалност, но и с какви други устройства ще комуникира.

При проектирането на IoT устройства се използват индустриални стандарти, покриващи почти всеки етап от цикъла на разработване на електронни продукти. Едни от използваните стандарти са тези от Института за печатни платки (IPC Standards, 2023). IPC стандартите се прилагат в цялата електронна индустрия и помагат да се гарантира високо качество, надеждност и последователност в производството на електроника. IPC има над 300 активни многоезични индустриални стандарти, покриващи почти всеки етап от цикъла на разработване на електронни продукти.

Други стандарти базирани на IP решения включват:

- Интерфейси: MIPI DSI, CSI, SLIMbus, UniPro, DigRF, BIG, D-PHY, M-PHY, M-PCIe, USB, HDMI, SDIO;
- Памет: SD/eMMC, 3D NAND, LPDDR, Wide IO;
- Аналогови IP: AFE, A/D, монитори, сензори;
- Системи/периферни IP: микропроцесори, IP аудио и IP таймер.

Проектиране на IoT устройства с ниска мощност

Тъй като често се използват мобилни IoT устройства, проектирането им да консумират възможно най-малко енергия е от решаващо значение. Тук се прилага друг похват, различен от това да се направи устройство, което постоянно да е включено в захранващата мрежа, а именно да се проектира такова устройство, което да използва различни режими на работа. Освен това наличието на интелигентно управление на захранването ще увеличи времето за работа на устройството.

За мобилни устройства най-често се използва батерийно захранване или верига за акумулиране на енергия. Един от най-добрите начини за пестене на батерията е да се изключат части от устройството, когато не се използват. За целта платката трябва да се раздели на функционални блокове и за всеки блок да се определи необходимия дял за консумация на енергия. Добре е да се подберат интегрални схеми за регулиране на мощността, които отговарят на необходимите спецификации, така че всеки блок от

устройството да консумира енергия в рамките на предвидения дял.

Модулът с памет на IoT устройството също ще консумира енергия, поради това изборът на правилната памет е важен, за да се постигне оптимална енергоефективност. Например, при използване на директен достъп до паметта (Direct memory access, DMA), ще има по-добро спестяване на енергия, но ще се загуби известна латентност и пропускателна способност в сравнение с динамичната памет с произволен достъп (Dynamic random access memory, DRAM). Съвременните разновидности на DRAM предлагат значително по-високи скорости на трансфер при по-ниски стойности на енергийна консумация, което ги прави идеален избор за всякакъв вид мобилни устройства от следващо поколение.

Прецизните изчисления на консумацията на енергия и ефективните мрежи за захранване ще увеличат дълготрайността на проектираното устройство. Препоръчително е да се използва прецизен инструмент за анализ на захранващата мрежа, за да се получи точна предварителна информация за ефективността на проектираното устройство преди производство и тестване.

Шум. Потискане на RF EMI

IoT устройството ще работи сред много други устройства, използвайки техните собствени стандарти за безжична комуникация. Поради тази причина шумът може да се окаже важен фактор в процеса на работа на системите. Във всяка електронна система могат да се появят радиочестотни електромагнитни смущения (RF EMI), дори ако тя не работи на типични радиочестоти. Потискането на RF EMI изисква множество решения. Често използваните електронни устройства са доста различни и може да е трудно да се определи кои мерки са най-добри за потискане на RF EMI в различните системи. Тъй като всяка система може да изисква своя собствена комбинация от техники за потискане на RF EMI, важно е правилно да се оценят специфичните честоти и мощности на излъчване, които трябва да бъдат обект на механизми за потискане на EMI. Понякога се изисква опит, за да се установи кои решения и мерки са най-добри за потискане на високочестотния шум и гарантиране на

преминаването на тестовете за електромагнитна съвместимост.

Работа със смесени сигнали

Данните в IoT устройството може да включват множество аналогови и цифрови сигнали, което прави от съществено значение запазването на целостта на сигнала с възможно най-малко шум. IoT устройството ще събира данни от реалния свят чрез аналогови сензори, сигналите от които трябва да бъдат преобразувани в цифрови. След като вече са в цифров формат, данните могат да бъдат кодирани, манипулирани и изпратени безжично. Ще е необходим и процесор, с възможности да пренася данни с висока скорост. Поради наличието на смесени сигнали ще трябва да се отстранят проблеми като кръстосани смущения, отместване на тактовата честота, забавяне на разпространението, затихване, съгласуване на импеданса и др. В случаите при работа със смесени сигнали, добро решение е да се разделят аналоговите и високоскоростните цифрови секции в различни части на платката.

Трябва да се отбележи спецификата при проектиране на медицински IoT устройства. В тези случаи трябва да се има предвид, че предаването на безжични сигнали в свободното въздушно пространство е различно от това в човешкото тяло. В медицинските IoT системи сигналите носят жизненоважна информация за тялото, така че ако устройството прочете грешен сигнал може да бъде изключително пагубно.

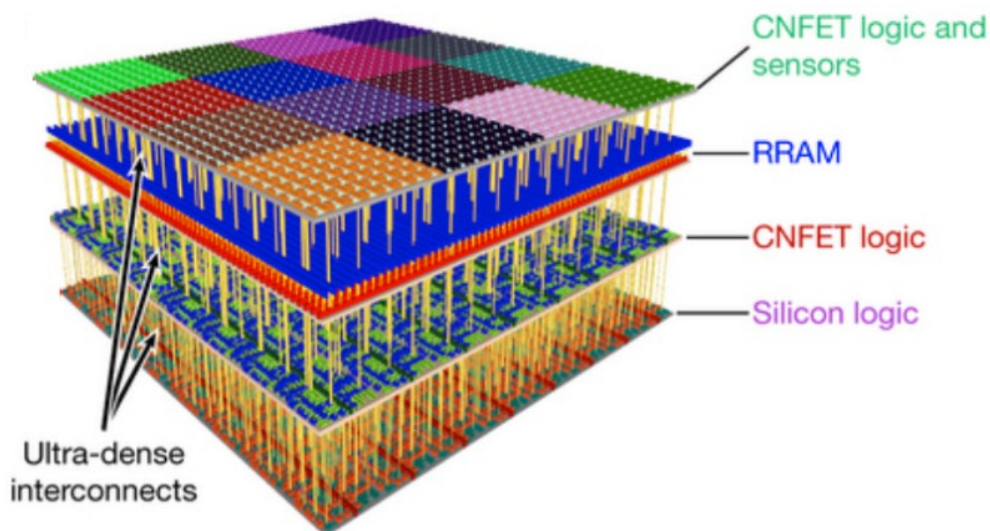
Компактен дизайн

Различните приложения на IoT устройствата принуждават дизайнерите на печатни платки да поставят повече схеми в по-малки пространства. Поставянето на всички различни подсхеми и модули в една компактна печатна платка ще изисква работа с по-напреднали технологии за проектиране. Те включват връзки с висока плътност (High-Density Interconnects, HDI), вградени компоненти и други компактни компоненти като многочипови модули (Multi-chip modules, MCM) или 3D интегрални схеми (3D-IC).

Триизмерната интеграция е най-обещаващият подход за продължаване на пътя на технологично мащабиране, позволяващ

нарастващ брой устройства да бъдат интегрирани на единица обем.

На фиг. 1 е показан вертикално интегриран дизайн на 3D чип, който съчетава изчисления и съхранение на данни.



Фиг. 1. Вертикално интегриран дизайн на 3D чип
Източник: (Shulaker, 2017)

3D чипът, проектиран от изследователи от Станфордския университет и Масачузетския технологичен институт, позволява обработка и съхраняване на огромни количества данни с висока скорост в бъдещи трансформирани наносистеми (Shulaker, 2017).

На фигура 1 се виждат четири вертикални слоя в 3D наносистемен чип. Най-горният слой (четвърти) включва сензори и повече от един милион логически инвертори, изградени с полеви транзистори с въглеродни нанотръби (CNFET). Третият слой на чипа е енергонезависима RRAM памет. Вторият слой е CNFET логика с класификационен ускорител (за идентифициране на сензорни входове). Най-долният (първи) слой е силициева FET логика.

Гъвкав дизайн

Понякога разположението на компонентите става критично, тъй като специфични

части на печатната платка могат да бъдат податливи на механични огъвания. В такива случаи гъвкавият дизайн може да бъде полезен. Технологиите за гъвкав дизайн не е нова и предимствата на гъвкавите субстрати за печатни платки бързо се доказват като най-доброто решение на някои от присъщите проблеми при дизайна на IoT устройствата.

Печатните платки могат да се предлагат в 3 вида: само от твърд тип, само от гъвкав или хибриден тип, наречен твърдо-гъвкави печатни платки. Твърдата гъвкава печатна платка има както твърда секция, така и секция с гъвкава верига и те са ламинирани заедно. Flex PCB са известни също като Flex Circuit Board или FCB.

Фигура 2 показва пример за гъвкава печатна платка.



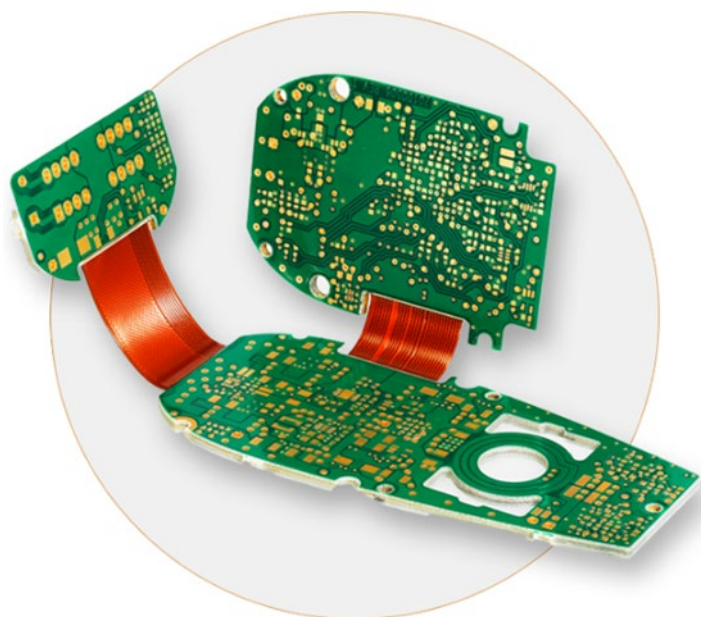
Фиг. 2. Сглобена гъвкава платка
Източник: (Tawil, 2020)

Платката на електронното IoT устройство ще бъде още по-компактна с многослойни печатни платки.

Твърдите гъвкави вериги съчетават най-доброто от твърдите платки и гъвкавите вериги, интегрирани заедно в една верига. Веригата две в едно е свързана помежду си чрез покрити проходни отвори. Твърдите гъвкави вериги осигуряват по-висока плътност на

компонентите и по-добър контрол на качеството. Дизайните са твърди, когато е необходима допълнителна опора, и гъвкави около ъглите и зоните, изискващи допълнително пространство.

На фиг. 3 е показана осемслойна твърда гъвкава структура.



Фиг. 3. Осемслойна твърда гъвкава структура
Източник: (Eight-Layer Rigid Flex, 2023)

Печатните платки, използвани в IoT устройствата, изискват компактен дизайн с потенциални гъвкави секции и връзки с висока плътност.

Гъвкавите печатни платки заедно с дизайнерските практики на връзките с висока плътност (HDI) ще подобрят производителността и надеждността на

печатните платки, използвани в IoT устройствата. Компонентите могат да бъдат „по-плътни“ в дизайните на HDI и чрез използване на гъвкави материали, всички компоненти и вериги могат да бъдат разположени на една печатна платка. Тази комбинация от технологии ще помогне за подобряване на качеството на сигнала, като в

същото време ще намали консумацията на енергия и ще намали топлинния стрес, което ще направи дизайна по-здрав.

Заклучение

Както при повечето потребителски електроники, така и при проектирането на IoT устройства, предварителната оценка на технологичността и ефективността на продукта е от решаващо значение. Преди тези безжични устройства да бъдат пуснати в експлоатация, те трябва да са тествани спрямо приложимите разпоредби, стандарти и специфични изисквания. Съвместното съществуване на множество технологии, работещи в различни честотни обхвати в едно устройство, е от голямо значение и следователно изисква специално внимание в процесите на проектиране и валидиране. Съответно, за да се осигури подходяща функционалност, качество и производителност през целия жизнен цикъл на продукта, от съществено значение е да се тества цялостното комуникационно поведение във всички фази на жизнения цикъл на IoT устройството.

Глобалният растеж на IoT ще включва всички видове различни IoT устройства за лични носими устройства, индустриални машини и приложения в здравеопазването. Тези устройства ще продължат да се подобряват и ще добавят нови функционалности, като същевременно стават все по-малки, по-леки и по-бързи. При проектирането се използват съществуващи технологии, но вече има тенденция за намиране на нови дизайнерски решения за създаване на тези устройства. Така в дизайна на IoT се влагат все повече ресурси, за да се осигурят надеждни и ефективни устройства.

Литература

1. Barsby, O. 2021. DDR5 RAM: Release Date, Price, Specs, and Everything You Need To Know, July 8, *Stealth Optional*. <https://stealthoptional.com/hardware/ddr5-ram-release-date-price-specs-stock-updates-news-benchmarks-ddr4/>
2. Pasarelski, R. 2019. Mrezhovi kontseptsii i protokoli za sahranenie na dannii. *Sbornik dokladi*

ot Godishna universitetska nauchna konferentsiya na NVU "Vasil Levski", Veliko Tarnovo, 27 - 28.06.2019, str. 1618 – 1625.

3. Pasarelski, R. 2017. Izsledvane na moshtnost na mobilna radiopredavatelna aparatura. *Godishnik "Telekomunikatsii"*, Tom 4, str. 19-24. eISSN: 2534-854X
4. Petrov, G. 2010. *Dizayn na tsifrovi elektronni ustroystva s VHDL i Quartus II. Chast II: Osnovi na VHDL v primeri i zadachi*. Sofiya, Izd. Heron Pres.
5. Sehrawat D., N. S. Gill. Smart. 2019. Sensors: Analysis of Different Types of IoT Sensors. *Proceedings of the Third International Conference on Trends in Electronics and Informatics (ICOEI 2019)*, p. 523-528.
6. Shulaker, M., Hills, G., Park, R. et al. 2017. Three-dimensional integration of nanotechnologies for computing and data storage on a single chip. *Nature* 547, 74-78.
7. Simeonova, Tsv. 2021. *Razvitie na perspektivnite tehnologii v "Internet na svarzanite neshita" IoT (Internet of Things)*. Sofiya, Izd. Asenevtsi.
8. Tawil, Y., 2020. What is Flex PCB? - An Overview of Flex and Rigid-Flex PCB. *Atadiat*. <https://atadiat.com/en/e-an-overview-of-flex-and-rigid-flex-pcb/>
9. Allegro PCB Designer. The Ultimate PCB Design Experience. 2023. Cadence Design Systems, Inc. https://www5.cadence.com/allegro-pcb-designer.html?utm_source=uberflip&utm_medium=cta&utm_campaign=allegro
10. Eight-Layer Rigid Flex. 2023. Flexible Circuit Technologies. <https://www.flexiblecircuit.com/all-products/eight-layer-rigid-flex/>
11. IPC Standards. 2023. IPC International, Inc. <https://www.ipc.org/ipc-standards>
12. PCB Prototype the Easy Way. PCBWay. <https://www.pcbway.com/>

г.л. ас. д-р Тереза Стефанова
Нов български университет
Департамент „Телекомуникации“
гр. София, бул. „Монтевидео“ 21,
корпус 2, офис 609
e-mail: tstefanova@nbu.bg



ОПАЗВАНЕ НА ПИСМЕНО НАСЛЕДСТВО – СЪДРУЖИЕ МЕЖДУ ИЗКУСТВО И ХИМИЯ

Искра Цветанска, Ирена Петева, Веска Лашева, Илияна Камбурова

PRESERVATION OF WRITTEN HERITAGE - A PARTNERSHIP BETWEEN ART AND CHEMISTRY

Iskra Tsvetanska, Irena Peteva, Veska Lasheva, Iliyana Kamburova

ABSTRACT: This report aims to present the role of chemistry in the preservation of the written heritage, because in recent years the development of chemical science offers new tools and methods to be used in the analysis, diagnosis, and preservation of our written heritage. The report was developed as part of a project "Creating an Eco – chemical Model and Laboratory for Teaching Preservation of Written Cultural Heritage", Contract No КП – 06 - Н 40/1 / 10.12.2019 with project manager Eng. Dr. Iskra Tsvetanska, financed by National Science Fund of Bulgaria.

Key words: chemistry, preservation, conservation, restoration, written heritage

Въведение

Днес химията играе решаваща роля в характеризирането на природата на писмените материали, в изучаването на древните техники, както и в подкрепа на археометрични изследвания (произход, датирание, приписване), откриване на причини и механизми на разграждане и оценка на ефективността на реставрационните материали и консервационните методи

Химията в консервацията и реставрацията на писмено наследство

Химията като наука се занимава с определяне на качествената и количествената идентичност на даден писмен документ. Освен това един слой често е съставен от смес от различни съединения, както от органично, така и от неорганично естество. Такива вещества не се разпределят хомогенно и може да има многобройни взаимодействия между тях, както и явления на разграждане и стареене. За да се задълбочи разбирането на тези явления, следователно се изискват усъвършенствани аналитични техники не само на молекулярно ниво, за да се характеризира естеството на съединенията, но и да се получи химическа и физическа информация за текущите промени. Друг важен въпрос, който трябва да се вземе под внимание, е необходимостта да се намали до

минимум броят и количеството проби, събрани от писмените артефакти. Поради тази причина винаги е препоръчително да се следва методологичен подход, при който неразрушителните и микро-разрушителните техники могат да се комбинират по интегриран начин.

Консервационно-реставрационните третирания са съдружие между изкуство и химия. Химикалите се използват от най-древни времена, включително естествените пигменти. Днес съвременните химикали като разтворители, смоли, фунгициди (препарати за борба с вредни гъбички и плесени) играят изключително важна роля за съхраняването на световното писмено културно наследство.

Химията е в основата за избиране на най-подходящия процес на реставрация, т.е. химията помага да се разбере защо един писмен документ се разрушава, как точно става това и как може да бъде предотвратено.

В тази връзка химичната наука определя основните задачи на химик-реставратора:

- В тясно сътрудничество с историка определя контекста и периода, в който е създадена творбата, като изучава техниките и материалите, достъпни по това време, както и механизмите на остаряване.

- Констатира същностните процеси на естественото стареене на хартията, лепилата, ко-

жата, пергамента, тушовете и мастилата. Прилага методи за изследване на причините, протичащи в резултат на закономерни процеси.

- Химикът е длъжен да проследява измененията под влияние на околната среда – физикохимичните деструктиращи процеси под влияние на температурата, влажността, светлината, атмосферните газове и механичната натовареност.

- Занимава се с предварителното изследване на обектите за реставрация – визуалния оглед, провеждането на биохимични експертизи, определя киселинността на хартията, влакнестия и състав, вида на мастилата и определя методите на реставрацията, които ще се прилагат.

Диагностика и анализ на писмените паметници, предшествващи процесите на консервация и реставрация

В своят подход консервационните изследвания са интердисциплинарни.

През последните години изследователските усилия са посветени на разработването на неразрушителни техники (рентгенова рентгенография и компютърна томография, рентгенова флуоресценция (XRF), мултиспектрална образна система, преносима инфрачервена спектроскопия на Раман и Фурие преобразуване) . Въпреки, че са изключително полезни, поради тяхната не разрушителност и възможността да бъдат използвани *in situ*, те не могат да предоставят подробна стратиграфска характеристика на анализирани зони. В това отношение са широко проучени и разработени микроразрушителни аналитични техники, приложени към сеченията на пробите, които позволяват идентифицирането и съвременното пространствено разположение, както на органичните, така и на неорганичните компоненти. По-специално е обърнато специално внимание на разработването на стратиграфски аналитични техники, способни да откриват органични вещества. Всъщност тяхното характеризирание е по-трудна задача поради тяхната по-висока химическа изменчивост, ниска концентрация и тенденция да се разграждат от вътрешни фактори и фактори на околната среда. От самото начало на изследване и консервация-реставрация на писменото наследство, химията играе важна роля в документацията, изучавайки древното производство на материали и технологии, разбирането на процесите на деградация и настоящото състояние на

писмените колекции, както и разработване и оценка на нови материали и методи за консервационно-реставрационни интервенции.

През последните десетилетия бумът на развитието на химичната наука, особено в аналитичната, органичната химия или химията на околната среда, ни донесе нови инструменти и методи с голямо съвършенство, които представят нови хоризонти в анализа, диагностиката, и опазване на писмени обекти от културното наследство.

Налагат се интердисциплинарните аспекти на природните науки (химия, физика, микробиология и др.) , изкуствата (история на изкуството, археология, етнология), опазването и съхраняването на писменото културно наследство. Дискусиите за новите техники за идентифициране на традиционни и модерни органични материали. Благодарение на иновациите и усъвършенстването на много аналитични техники във всички области на изследването, химичното изобразяване намери своя начин да бъде изключително ценен инструмент за изследване на писмени обекти на културното наследство. Проучването на информацията, съхранявана в ръкописи и книги, предлага на някои автори възможността да диагностицират и анализират тези обекти по нови начини. Fiddyment et al. [1] създава трибоелектрическа техника за неинвазивно вземане на проби от био-молекули на повърхността на пергамента, позволяваща изследване на биологични данни, свързани с документи върху пергамент, докато Vicchieri et al. [2] изследва микро-обектите, както неорганични, така и органични, свързани или с пергаментни или целулозни влакна, или с мастила и замърсяване. И двата подхода имат способността да разкриват информация за стареенето, боравенето, опазването и историческото използване на писмения обект.

Заключение

Научните изследвания върху писменото културно наследство, както за изследване на неговите материални аспекти, така и за проектиране и контролиране на стратегии за консервация и опазване, се сблъскват с разнообразие от промени поради сложността и присъщата стойност на материалите. Освен това условията на околната среда по целия свят са нанесли все по-големи щети или поне влошаване на писмените ценности, които са били предназначени да бъдат създавани за вечността. Чрез

конвенционалните техники сме в състояние да облекчим повечето от опасностите, но трябва да се проучат нови подходи, които ни дава химията като наука, за да се запази писменото наследство на човешката цивилизация, както и уникалните писмени ценности на предишните поколения.

Литература

1. So you want to do bio codicology? A field guide to the biological analysis of parchment. Herit Sci. 2019;7:35.2.
<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0278-6.2>.

2. Bicchieri M, Biocca P, Colaizzi P, et al. Microscopic observations of paper and parchment: the archaeology of small objects. Herit Sci. 2019;7:47.
<https://doi.org/10.1186/s40494-019-0291-9>.

Гл. ас. д-р инж. Искра Цветанска
Университет по библиотекознание и информационни технологии

Катедра „Библиотечни науки“
гр. София, бул. Цариградско шосе 119
e-mail: i.cvetanska@unibit.bg

проф. дн Ирена Петева
Университет по библиотекознание и информационни технологии
Катедра „Национална сигурност“
гр. София, бул. Цариградско шосе 119
e-mail: i.peteva@unibit.bg

доц. д-р инж. Веска Лашева
Химикотехнологичен и металургичен университет
Катедра „Целулоза, хартия, полиграфия“
гр.София, бул. Климент Охридски № 8
e-mail: vesla@uctm.edu

докторант Илияна Камбурова
Университет по библиотекознание и информационни технологии
Катедра „Библиотечни науки“
гр. София, бул. Цариградско шосе 119
e-mail: i.kamburova@unibit.bg



ИЗПОЛЗВАНЕ НА НЕВРОННИ МРЕЖИ ЗА ПОДОБРЯВАНЕ СИГУРНОСТТА И ПРОЗРАЧНОСТТА В БЛОКЧЕЙНА

Евгени Нончев

USING NEURAL NETWORKS TO IMPROVE SECURITY AND TRANSPERANCY IN BLOCKCHAIN

Evgeni Nonchev

ABSTRACT: *This article examines the possibility of using neural networks to improve the security and transparency of blockchain transactions. Despite the revolutionary nature of blockchain technologies, they are still susceptible to a number of vulnerabilities. Neural networks, which are at the heart of modern artificial intelligence, offer opportunities for data processing and training on large datasets, which can help improve the security and transparency of blockchain transactions.*

Key words: блокчейн, невронни мрежи, производителност, мащабируемост, транзакции, предсказване на поведението на потребителите.

Въведение

Блокчейн технологията е бързо развиваща се област, която представлява децентрализирана система за управление на данни. Тя предлага сигурност, прозрачност и надеждност, но все още има проблеми, свързани с производителността и мащабируемостта. Тази статия разглежда възможността за използване на невронни мрежи за подобряване на сигурността и прозрачността на блокчейн транзакции. Въпреки революционния характер на блокчейн технологиите, те все още са подложени на редица уязвимости. Невронните мрежи, които са сърцето на съвременния изкуствен интелект, предлагат възможности за обработка на данни и обучение върху големи набори от данни, което може да помогне за усъвършенстване на сигурността и прозрачността на блокчейн транзакциите.

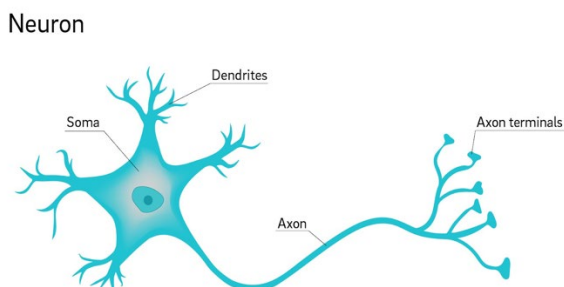
Въведение в блокчейна и невронните мрежи

Блокчейн технологията е най-голямата революция в областта на финансовите технологии и има огромен потенциал за трансформиране на много други области на живота. Невронните мрежи са мощен инструмент за машинно обучение, който може да се използва за извличане на ценни данни и информация от

блокчейн мрежите. В тази статия се разглеждат възможностите за приложение на невронни мрежи в блокчейн, като се обръща специално внимание на техните възможности за извличане на информация за управление на риска, защита на данните и управление на транзакциите. Също така се разглеждат възможностите за използване на невронни мрежи за предсказване на цените на криптовалутите, като се използва историческа информация за търговията и данни от блокчейн мрежите. Представени са най-новите тенденции в областта на машинното обучение и невронните мрежи и как те могат да се приложат в блокчейн технологиите, за да се подобри ефективността и сигурността на транзакциите и управлението на данните. Машинното обучение е изследване на изчислителни модели, които могат да се учат от данни. Невронните мрежи са вид техника за машинно обучение, която има архитектура, състояща се от много взаимосвързани възли, които са свързани към един или повече входове и изходи. Те са способни адаптивно да променят своята структура и функция, както и да обобщават от данни без предварително програмиране. Тези мрежи са били използвани за различни цели като разпознаване на образи, обработка на изображения, езиков превод, медицинска диагностика и др. Както при всеки алгоритъм за машинно обучение, невронните мрежи могат да бъдат

класифицирани, като контролирани. Невронните мрежи приличат на мозъка в два аспекта: знанията са придобити от мрежата, чрез процес на обучение и вътрешно-невронната сила на връзките, известна, като тежест на синапсиса и се използват за складиране на това познание (Haykin, 1999).

Според Бейл и Джаксън невроните са клетки, които се намират в нервната система на човека и в човешкия мозък (Beale, 1990). Идеята за биологичните неврони, от които е изграден човешкия мозък е представена на фигура 1.



Фигура 1: Биологичен неврон

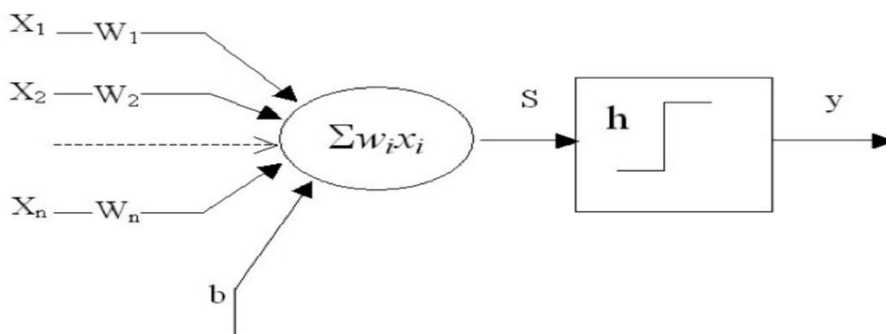
Като отличителен период в моделирането на изкуствените невронни мрежи се смята разработеният от Маккулок и Питс през 1943 г. модел неврон - двоичен прагов елемент. Именно този модел поставя началото на приложението на невронните мрежи в управлението на процеси, планиране и прогнозиране и идентификация (McCulloch, 1943).

Входящите данни в клетъчното тяло се разпространяват по дендритите, които от своя страна изпълняват функцията на проводници на изходящата информация, доставяйки я до съседните неврони. По този начин изпълняват функция на интерконектор. Входните устройства на неврона представляват образуване от дендрити, които се характеризират, като разклонени структури и осигуряват сензорен вход до тялото на неврона. То от своя страна, сумира мембранните потенциали между синапсите и дендритите и изпраща активиращо напрежение с определен размер по аксона. Електрическият сигнал от тялото на неврона до неговите синапси се провежда по аксона. Изходните устройства на неврона представляват

трансформираното активиращо напрежение от синапсите, получено по аксона в електрически импулси, които които възбуждат или подтискат активността на съседните неврони. Всички неврони са свързани помежду си, тъй като дендритите им получават входна информация от синапсите на други неврони. Формират се центрове, изпълняващи специализирани функции. След процес на възбуждане на всеки неврон следва процес на възстановяване.

Изкуствените невронни мрежи не са аналог на биологичните. Те представляват математическа абстракция на живия неврон и по структура се доближават до човешката нервна система и следват процесите на обработване на информацията. Описват се, като изчислителни модели, състоящи се от множество възли (невронни елементи), подчинени на определена връзка помежду си и метод на общо функциониране.

Невронните елементи са процесорни или обработващи елементи, представени на фигура 2.



Фигура 2: Процесорни елементи

Използване на невронни мрежи в блокчейн

Невронните мрежи могат да бъдат използвани за анализ и предвиждане на потенциални заплахи за сигурността в блокчейн. Те могат да бъдат обучени да разпознават аномалии в транзакционните данни, които могат да указват на опит за манипулация или атака. Също така, невронните мрежи се използват за подобряване на прозрачността на транзакциите, като помагат за автоматичното откриване на манипулативни или подозрителни транзакции. Интересът към валутите на цифровите технологии, базирани на блокчейн технологията (Blockchain), въведени от спецификацията на Nakamoto през 2008 г., нараства експоненциално през последните няколко години (Nakamoto, 2009). За пример може да бъде посочено изследването за прогнозиране на цената на биткойн, проведено от Макнейли и Роч (McNally, 2018). Изследването доказва точността на невронните мрежи за прогнозиране на посоката на цената на биткойн (в щатски долари), използвайки оптимизиран модел за повторена невронна мрежа и мрежа с дългосрочна краткосрочна памет (Long Short-Term Memory - LSTM), спрямо модела за авторегресивна интегрирана подвижна средна (Autoregressive integrated moving average - ARIMA).

Невронните мрежи са жизненоважна част от AI и имат потенциала драстично да подобрят сигурността и прозрачността на блокчейн транзакциите.

Един от основните начини, по които невронните мрежи могат да подпомогнат процеса е в анализа и предвиждането на потенциални заплахи за сигурността в блокчейн. С обучението си върху големи набори от данни,

невронните мрежи могат да бъдат обучени да разпознават аномалии в транзакционните данни, които могат да указват на опит за манипулация или атака. Това е възможно благодарение на способността на невронните мрежи да моделират сложни взаимодействия и образци в данните.

От друга страна, невронните мрежи могат да бъдат използвани за подобряване на прозрачността на транзакциите. Те могат да помогнат за автоматичното откриване на манипулативни или подозрителни транзакции, като моделират нормалното поведение на транзакциите и откриват отклонения от това поведение. Това обещава значително подобрене на прозрачността и може да помогне за предотвратяване на измами и други нередности.

Невронните мрежи представляват добро решение за оптимизация на процесите на блокчейн. Те могат да бъдат обучени да предвиждат най-ефективния начин за обработка на транзакции, което може да доведе до по-бързи и по-ефективни блокчейн системи и дали случайността може да повиши краткосрочната предвидимост на цифровите валути (Lahmiri, 2019). Функциите на блокчейна се изследват, като вход към невронни мрежи, които могат да обяснят повишаването на цените на криптовалутите, като се използват различни методи на машинно обучение (Saad. 2019).

Възможности и предизвикателства

Въпреки обещаващите възможности, съществуват и предизвикателства, свързани с прилагането на невронни мрежи в блокчейн технологии.

Невронните мрежи предлагат уникални възможности за обработка на големи набори от данни и моделиране на сложни образци.

Това ги прави мощен инструмент за анализ на блокчейн транзакции и предвиждане на потенциални заплахи. Освен това, възможността на невронните мрежи да автоматизират обработката на данни може да доведе до значително подобряване на ефективността и бързината на блокчейн системите. Въпреки, че тези възможности са впечатляващи, е важно да се отбележи, че реализацията им изисква добро разбиране, както на блокчейн технологиите, така и на невронните мрежи.

Въпреки потенциала, приложението на невронни мрежи в блокчейн технологии се сблъсква с редица предизвикателства. Невронните мрежи са сложни модели, които изискват голямо количество данни и време за обучение. Те също така могат да бъдат трудни за интерпретация и анализ, особено когато са обучени върху сложни и многомерни данни. Освен това, съществуват въпроси за сигурността, които възникват при обработка на чувствителни данни. По-специално защитата на личните данни и съответствието с регулациите за защита на данните могат да бъдат сериозни предизвикателства при използване на AI в контекста на блокчейн.

Случайни проучвания

Един от приложимите случаи включва използването на невронни мрежи за предвиждане на потенциални кибератаки върху блокчейн системите. През последните години, няколко изследвания са разгледали възможността за използване на невронни мрежи за анализ на транзакционни данни и идентификация на аномалии, които може да указват на подготовка за атака. Резултатите от тези изследвания подкрепят възможността за използване на AI в тази област.

Друг пример включва използването на невронни мрежи за откриване на измами в блокчейн транзакции. Измамите могат да включват различни видове манипулации, включително двойно похарчване и транзакции с ниска стойност, които се извършват с цел обогатяване на участниците. Невронните мрежи са били успешно използвани за откриване на такива манипулации, като се обучават върху исторически данни и се използват за предвиждане на бъдещи измами.

Известно е и приложението им за автоматизиране на процесите във връзка с блокчейн транзакциите. Използвани са за автоматично разпределяне на ресурси, оптимизиране на

времето за обработка на транзакции и предвиждане на най-ефективния начин за обработка на транзакции. Това може да доведе до значителни подобрения в ефективността и бързината на блокчейн системите.

Бъдещи направления

Създаването на блокчейн системи, които успешно интегрират невронни мрежи, се явява важно направление за бъдещето на областта. Възможно е използването на невронни мрежи да доведе до по-ефективни, сигурни и прозрачни блокчейн системи.

По-конкретно, се очаква използването на невронни мрежи да допринесе за разработването на иновативни блокчейн приложения, включително децентрализирани финансови услуги (DeFi), децентрализирани идентификационни системи и децентрализирани пазари за данни. Въпреки това, важно е да се отбележи, че успехът на тези усилия ще зависи от разрешаването на важни въпроси, свързани със сигурността, поверителността и етиката.

Използването на невронни мрежи в блокчейн може да бъде ефективен подход, но трябва да се прилага внимателно. На основата на проведеното проучване са изведени препоръки за интегрирането на двете технологии, а именно:

Ефективното използване на невронни мрежи в блокчейн изисква добро разбиране на и двете технологии. Това включва обучение и опит в областта на машинното обучение, както и дълбоко разбиране на начина, по който работи технологията.

При използването на невронни мрежи в блокчейн, е важно да се обезпечи защитата на данните. Това може да включва криптиране на данните и използване на анонимни или псевдонимни идентификатори, за да се защити личната информация.

Важно е да се поддържа прозрачност и отчетност при използване на AI в блокчейн. Това може да включва използване на открит код, аудити на сигурността и прозрачни процеси за вземане на решения.

Въпреки обещаващия потенциал, използването на невронни мрежи във връзка с блокчейн технологии не е без своите предизвикателства и ограничения.

Невронните мрежи изискват значителни компютърни ресурси за обучение и изпълнение, което може да бъде проблематично в контекста на децентрализираните блокчейн

системи. Приложението на невронни мрежи в децентрализираните системи може да бъде ограничено от възможностите за обработка на отделните участници в мрежата.

Съществуват и опасения, свързани със сигурността при използване на невронни мрежи в блокчейн, а именно, че използването на AI в блокчейн може да създаде нови възможности за атаки, включително манипулация на обучаващите данни или пряко налагане на нежелани модели на невронни мрежи.

Невронните мрежи са известни с това, че са "черни кутии" - трудно е да се разбере защо се взимат конкретни решения. Това може да бъде противоречиво с целите на прозрачността и отчетността на блокчейн. Прозрачността, която е ключова характеристика на блокчейн, може да бъде застрашена от непрозрачността на решенията, взети от невронните мрежи.

Заклучение

Съчетаването на невронни мрежи и блокчейн технологии предлага обещаващи възможности за подобряване на сигурността и прозрачността на блокчейн транзакции. Въпреки предизвикателствата, свързани с техническата сложност и въпросите за сигурността и поверителността, съществува значителен потенциал за използване на невронни мрежи за подобряване на ефективността и надеждността на блокчейн системите.

Предизвикателство пред бъдещото развитие на въпросите, свързани с приложението на невронните мрежи за подобряване на сигурността и прозрачността в блокчейна са свързани с откриването на нови начини за подобряване на блокчейн технологиите чрез използване на AI. Въпреки това, важно е да подчертаем, че успехът на тези усилия ще зависи не само от техническите постижения, но и от адекватните решения на въпросите за сигурността, поверителността и етиката, свързани с използването на AI в контекста на блокчейн.

References

1. Beale R., Jackson T., 1990, „Neural Computing - An Introduction“, Published by Institute of Physics Publishing, ISBN 10: 0852742622 / ISBN 13: 9780852742624
2. Haykin, S., 1999, „Neural networks and learning machines“, 3rd ed.p. cm. Rev. ed of: Neural networks. 2nd ed., ISBN-13: 978-0-13-147139-9 ISBN-10: 0-13-147139-2
3. Lahmiri, S., Bekiros, S., 2019, „Cryptocurrency forecasting with deep learning chaotic“
4. McCulloch, W. S., & Pitts, W., 1943, „A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity. The Bulletin of Mathematical Biophysics“, 5, pp. 115-133.
5. McNally, S., Roche, J., Caton, S., 2018, „Predicting the price of bitcoin using machine learning. In: Euromicro Intern. Conf. Parallel, Distributed & Network-based Processing (PDP)“ pp. 339–343, 2018
6. Nakamoto, S., 2009, „Bitcoin: A peer-to-peer electronic cash system. Cryptography Mailing“
7. Saad, M., Mohaisen, 2020 A.: Towards characterizing blockchain-based cryptocurrencies for highly accurate predictions. In: Proc. IEEE Conf. Computer Communications (Infocom) Workshops. pp. 42-57

Евгени Нончев
Университет „Проф. Д-р Асен Златаров,
Бургас“
Факултет „Компютърни системи и технологии“, Катедра „Технически науки“
гр. Бургас, ул. „Проф. Якимов 1“
e-mail: enonchev@gmail.com



ПРИЛОЖЕНИЕ НА ИЗКУСТВЕНИЯ ИНТЕЛЕКТ ЗА ЗАЩИТА ОТ КИБЕРАТАКИ И КИБЕРПРЕСТЪПНОСТ

Евгени Нончев

APPLICATION OF ARTIFICIAL INTELLIGENCE DEFENDING AGAINST CYBERATTACKS AND CYBERCRIME

Evgeni Nonchev

ABSTRACT: Artificial Intelligence (AI) is the capacity of machines and computers to achieve tasks that would normally require human intelligence. Examples of this include predicting cyber attacks, among other activities. The thesis of this research is that artificial intelligence can be effectively used in the fight against cybercrime and cyber attacks through the use of machine learning and deep learning methods for analyzing large volumes of data. Specifically, artificial intelligence systems can identify unusual activities that can serve as indicators of potential cyber attacks. This is due to the ability of artificial intelligence to process large sets of data in real-time and to detect patterns and trends that the human mind may miss. This can lead to fast and efficient solutions in the fight against cybercrime, which can reduce the risk of cyber attacks and improve the security of computer systems. AI can play a significant role in the fight against cyber attacks and cybercrime, significantly improving the processes of detection and response. This article explores the potential of AI in the field of cybersecurity. It reveals various ways in which AI can help combat cyber attacks and cybercrime, including facilitating vulnerability detection, predicting potential attacks, and automating incident responses.

Key words: artificial intelligence, cyber security, cyber attacks, cyber crime, machine learning, anomalies, cyber attack detection, incident response automation, cyber security awareness, cyber security training

Въведение

В днешното общество, киберсигурността е една от основните и актуални теми, тъй като технологията прониква все по-дълбоко в нашето ежедневие. Кибератаките и киберпрестъпността са се увеличили пропорционално с развитието на технологията, като те представляват значителна заплаха за личната сигурност, корпоративните интереси и националната сигурност. В този контекст, изкуственият интелект (ИИ) предлага нови възможности за защита и се представя, като ключов инструмент в борбата с киберпрестъпността.

В научните среди съществува твърдението, че ИИ може да се превърне в сериозна заплаха за човечеството (Tegmark, 2017).

Изкуствен интелект и киберсигурност

Терминът "изкуствен интелект" (AI) е въведен за първи път през 1956 г. на лятната конференция на Дартмутския колеж в САЩ, която е смятана за началото на научната област на ИИ (McCarthy, 1956). Машинното обучение

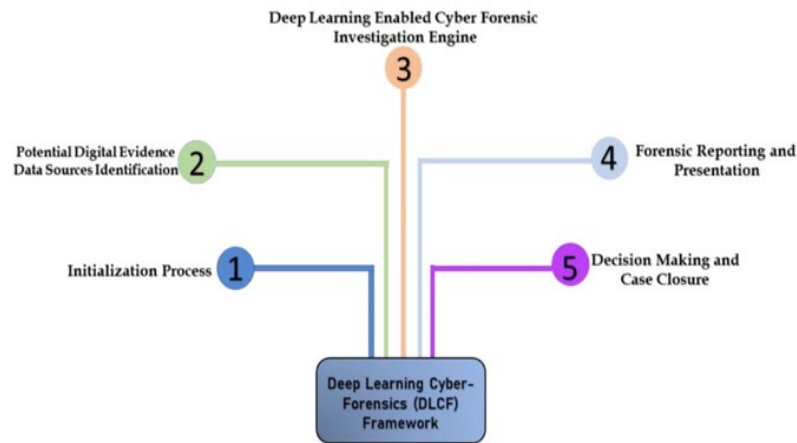
(ML), като област на ИИ, датира от 1950-те години, когато започват да се разработват първите алгоритми за класификация на данни. Оттогава тази област се развива бързо и се използва в различни приложения, като разпознаване на образи, гласови технологии, медицинска диагностика и други (Domingos, 2015). Дълбокото обучение (DL) е разработено през 1960-те години, но по-широкото му приложение и популяризацията му като основен метод за машинно обучение се постигат през последните години, когато се развиват по-мощни компютри и се появяват нови техники и алгоритми за неговата реализация (Zhou, 2017). С нарастването на авангардни технологии, като AI, DL и ML, машините стават все по-способни да емулират човешкото познание. Това позволява на криминалистите да обработват огромни количества данни по-бързо от всякога, като чрез този инструмент, разследват случаите по-бързо (Чиникати, 2018). Управлението на данни е решаваща стъпка за осигуряване на безопасно и сигурно съхранение, както и анализ. Освен това помага да се ограничи достъпът до тези данни само до онези служители, които са

свързани с разследването, и позволява лесно извличане, когато възникне необходимост. ИИ и по-специално машинното обучение, е подходящ в най-висока степен за обработка на големи обеми данни и автоматизирано откриване на аномалии или образци, които могат да оказват на потенциална кибератака (Mehta, 2018). Например, алгоритми за машинно обучение могат да бъдат обучени да разпознават типичните признаци на различни видове атаки, като phishing, DDoS атаки или разпространение на вреден софтуер (Dilek, 2015).

Приложение на ИИ в киберсигурността

Напоследък ИИ се прилага за различни задачи, като разпознаване на реч, вземане на решения и медицинска диагноза. Базираните на ИИ инструменти за киберпрестъпност стават все по-често срещани през годините. Тяхното използване в различни области е безценно от гледна точка на подпомагане при решаването на случаи. Софтуерът, базиран на ИИ, може да се използва от експерти за постигане на по-голяма точност и прецизност при анализиране на сложни цифрови изображения. Това би било своеобразно допълнение към техния съществуващ набор от инструменти. Благодарение на скоростта на събиране на доказателства и изследвания, има по-малка вероятност от грешки, причинени от когнитивни пристрастия. ИИ прави работата на експертите много по-лесна, като действа, като водач и разпознава модели, които обикновеният човешки мозък може да пренебрегне (Zang, 2010). Това може да бъде всичко - от идентифициране на различни аспекти на изображение до намиране на модели в имейли и съобщения или дори съпоставяне на нова информация със съществуващи данни, съхранявани в системни бази данни. ИИ може да се използва за анализ на мрежови потоци, за откриване на аномалии или за детекция и прогнозиране на възможни кибератаки. Такива системи могат да работят в реално време, предотвратявайки атаките, преди те да нанесат значителни щети (Karie, 2019). С помощта на ИИ, реакцията при инциденти може да бъде автоматизирана и оптимизирана. Това може да включва автоматично изолиране на засегнатите системи, събиране на информация за

инцидента и предприемане на необходимите стъпки за съвместното справяне с кибератаката. ИИ може да бъде използван за създаване на системи за откриване на заплахи (intrusion detection systems), които могат да анализират големи количества данни и да идентифицират необичайни или вредни дейности. Тези системи използват методи, като машинно обучение и анализ на данните в реално време, за да открият атаки и да предупредят за тях преди да причинят сериозни щети. ИИ може да анализира и различни чувствителни данни, свързани с инциденти, и да предложи подходящи мерки за реагиране, които следва да се предприемат. От друга страна, приложението му е подходящо за обучение на потребителите в областта на киберсигурността. Това включва обучение на виртуални асистенти за отговаряне на въпроси, свързани с киберсигурността или създаване на обучителни сценарии, които симулират кибератаки. В научната литература, съществува твърдението, че моделът Deep Learning-based Causality Inference Framework (DLCF) може да преодолее ограниченията на традиционните методи за причинно заключение и да изгради модели, които могат да извличат значими причинни взаимодействия от големи набори от данни (Su, L., 2017). DLCF се използва за инференция на причинно-следствени връзки между събития в системи с множество параметри. Този модел е основан на дълбоко обучение - DL и е способен да извлече връзки между различни параметри на системата и да идентифицира причинно-следствени връзки. В областта на киберсигурността, моделът е подходящ за идентификация на потенциални кибератаки и предвиждане на бъдещи заплахи. Той може да анализира голямо количество данни от различни източници, като мрежови трафик, логове на сървъри и други и да идентифицира аномалии в поведението на системата, които могат да сигнализират за потенциална заплаха, както и за подобряване на киберсигурността и за предотвратяване на кибератаки. Тази технология има голям потенциал за защита на чувствителна информация и компютърните системи, показана на фигура 1.

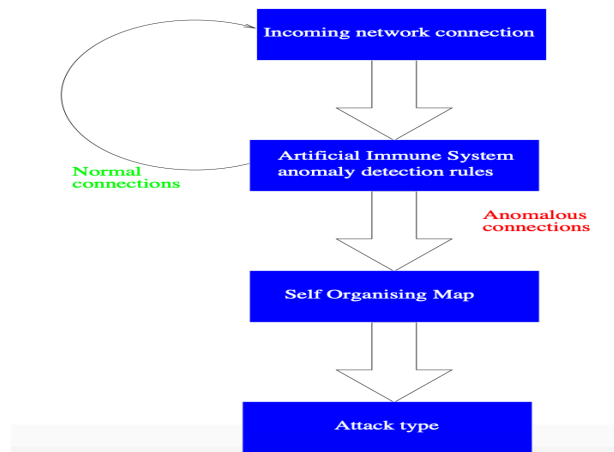


Фиг. 1 - Моделът Deep Learning-based Causality Inference Framework

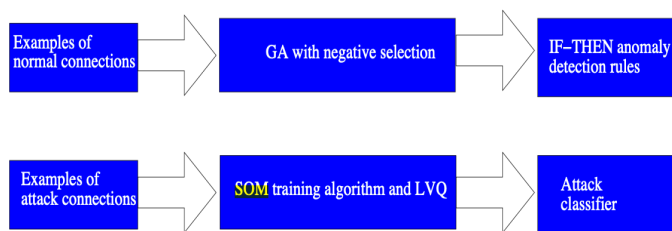
В тази връзка е разработен и нов хибриден IDS модел, който използва две различни техники, заимствани от заобикалящата кибер инфраструктура. В първия етап се използва изкуствена имунна система (AIS) за идентифициране на аномални TCP/UDP връзки, направени към машини в мрежа. След това се предоставя информация на високо ниво за идентифицирани аномални връзки чрез групиране на аномалията в един от редица широки типове атаки, като се използва самоорганизираща се карта на Kohonen (SOM).

Изградена е система, която следи входящи връзки чрез използване на вектор на връзка, който е съставен от функции, описващи номера на порта и броя изпратени пакети. Векторите на връзките се подлагат на откриване на аномалия от детектори, генерирани чрез

отрицателна селекция. Векторите на свързване, маркирани като аномални, се проектират върху SOM, което ги поставя върху неврон, близък до тези, върху които се проектират свързани атаки. Това помага за откриване на атаките, споделящи общи свойства с други атаки. По време на обучението детекторите за аномалии и SOM се обучават независимо. Детекторите за аномалии се обучават само върху примери за нормални връзки, докато SOM се обучава изключително върху примери за аномални връзки (Powers, 2012). SOM групира заедно атаки, които споделят общи свойства без априорно знание за тях. Работата на системата в реално време е илюстрирана на Фигура 1.1, а на Фигура 1.2 е илюстрирана процедурата за обучение за двата компонента.



Фигура. 1.1 Изпълнение на хибридният IDS априорно знание

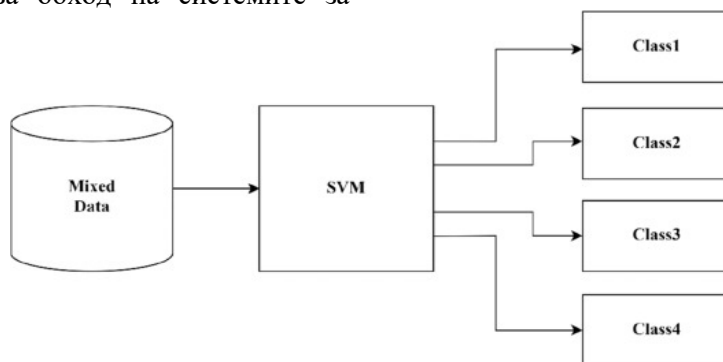


Фигура 1.2 Процедура по обучение на двата компонента

Предизвикателства и ограничения

Въпреки обещаващите перспективи, приложението на ИИ в областта на киберсигурността също има своите предизвикателства и ограничения. Едно от най-големите предизвикателства е нуждата от качествени данни за обучение на алгоритмите. В допълнение, съществува риск от злоупотреба с ИИ от страна на киберпрестъпници, които могат да използват същите технологии за автоматизиране на атаките си или за обход на системите за

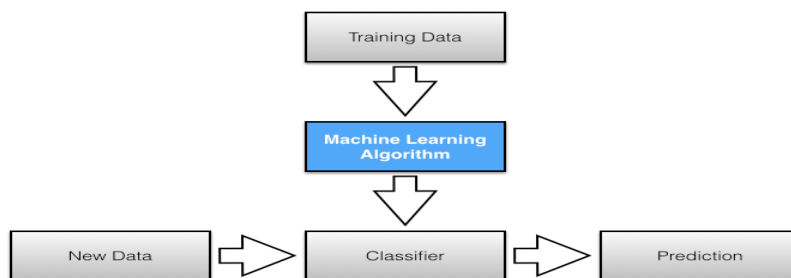
защита. Например, системите за изкуствен интелект могат да използват метода на машинното обучение, наречен "класификация", за да идентифицират потенциални кибератаки в реално време. Тези системи могат да анализират общите характеристики на различни типове кибератаки и да създадат модел, който да разпознава тези атаки, когато се появят в реално време. Пример за класификационен алгоритъм е Support Vector Machine (SVM), показан на фигура 2 по-долу:



Фиг.2 - Алгоритъм Support Vector Machine (SVM)

Тази техника може да се използва, за да се определи дали набор от входни данни е по-добре описан от един или друг клас, базиран на линейно ядро. Този метод работи добре при данни с големи размери, докато други методи

за машинно обучение като Naive Bayes, показан на фигура 3 трябва да бъдат модифицирани, когато работят с повече от два класа.



Фиг.3 - Метод за класификация Naive Bayes

Алгоритмите за класифициране обикновено се използват за прогнозиране на бъдещи събития или за класифициране на данни в категории. DL може да бъде използвано за

анализ на текстове, изображения и видео материали, което позволява на системите на изкуствения интелект да откриват заплахи в реално време и да генерират бързи отговори за защита

на системата и данните. DL може да открие модели в неструктурирани данни и може също да помогне за разширяване на способността на компанията да намира нови продукти, услуги или клиенти. Файловете с цифрови доказателства (CD) са от съществено значение за криминалистиката, тъй като те събират и съхраняват всяка информация, която се отнася до престъпление. Интелигентните системи за откриване правят тези случаи по-лесни и по-ефективни, тъй като позволяват на експертите да преминават само през важни доказателства, свързани със случая. CDA е прецизен начин за изучаване на големи набори от данни, който включва използването на статистически техники за сравняване и изследване на едно или няколко устройства. Този метод предоставя отлична възможност за анализ на големи обеми от данни. За автоматизирано намиране и решаване на кибератаки, системите на изкуствения интелект могат да използват метода на "решаване на проблеми". Този метод използва автоматизирана програмна логика, която анализира и решава проблема в реално време, като прилага стратегии за защита на системата и данните от заплахи. Описаните стратегии могат да включват откриване и предотвратяване на неоторизиран достъп до системата, идентифициране на зловреден софтуер и други рискове за сигурността и коригиране на уязвимости в системата. Методът за „разрешаване на проблеми“ не е съвършен, тъй като не винаги идентифицира заплахите. Въпреки това би бил по-полезен от традиционен метод, при който участниците ръчно анализират атаките, преди да се появят. В случай, че няма връзка и данните са неструктурирани, може да се използва методът за йерархичното групиране - метод за кластеризация на данни, който се използва в машинното обучение. Той се прилага, когато не са налични ясни представи за броя на клъстерите, на които могат да се разделят данните. Този метод работи, като машината се опитва да раздели данните на подгрупи, търсейки общи характеристики между тях. За да се избегнат грешки, този метод може да бъде комбиниран чрез йерархичното групиране. Йерархичното групиране може да се извършва по два начина - "агломеративно" и "дивизивно". При агломеративното групиране, всеки обект започва като отделна група и постепенно се обединяват с други групи, като се търсят най-близките им съседи. При дивизивното групиране, всички обекти започват като една голяма група и постепенно се разделят на

по-малки групи, като се търсят различия между тях. При йерархичното групиране, машината създава дървовидна структура от клъстери, като на всяко ниво на йерархията групите са все по-малки и по-специализирани. Този процес продължава, докато всички обекти не са включени в групите. Така, данните се разделят на различни клъстери в зависимост от техните общи характеристики.

Заклучение

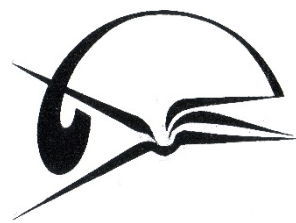
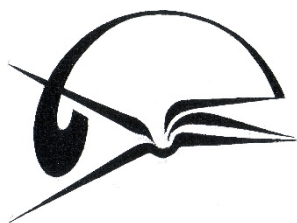
ИИ предлага значителни възможности за подобряване на киберсигурността, но е важно да се отбележи, че той не е универсално решение. Статията разглежда различни методи на ИИ, които могат да се използват за анализ на големи множества от данни, включително дълбокото машинно обучение и други техники на ИИ. Ефективната борба с киберпрестъпността изисква комбиниран подход, който включва не само технологични решения, но и правилна организация, политики и обучение. Научните изследвания в тази област продължават да се развиват, с надеждата, че ИИ ще играе все по-значима роля в бъдещата защита от кибератаки и киберпрестъпност. В бъдеще ИИ може да подкрепи децентрализираните системи за киберсигурност, като блокчейн, като улеснява валидацията и верификацията на транзакции. Предизвикателствата, свързани с неговата интеграция, включват намаляване на сложно-положителните резултати, поддържане на поверителността на данните и управление на етични проблеми. Въпреки това, с правилната реализация и подходящи политики, ИИ може да подобри значително киберсигурността.

References

1. Чиникати К., 2018, "Изкуствен интелект в криминалистиката. Криминалистика", Add Res 2018; 2: pp. 182-3.
2. Buczak, A.L., & Guven, E., 2016, "A survey of data mining and machine learning methods for cyber security intrusion detection", IEEE Communications Surveys & Tutorials, 18(2), 1153-1176.
3. Domingos, P., 2015, "The master algorithm: How quest for the ultimate learning machine will remake our world.", Basic Books, pp. 18-53
4. Dilek S, Cakir H, Aydin M, 2015, "Приложения на техники за изкуствен интелект за борба с киберпрестъпленията" Int J Artif Intell Appl, 6: 21-39.

5. Karie NM, Kebande VR, Venter HS., 2019, "Разминаване на когнитивните техники за дълбоко обучение в кибер криминалистиката" Криминалистика Int: Синергия, pp.61-7.
6. Lu Su, Zhihua Zhang, Jiawei Han, 2019, "Causality Inference in Big Data: Challenges and Opportunities".
7. McCarthy, J. Minsky, M., Rochester, N., Shannon, C., 1956, "A Proposal for the Dartmouth Summer Research Project on Artificial Intelligence", AI Magazine.
8. Mehta, S., Hora, H.S., & Pa, Y.P., 2018, "Machine learning in cyber security: A review. International Journal of Advanced Computer Science and Applications", 9(10).
9. Powers, S., He, J., 2012, "A Hybrid Artificial Immune System and Self Organising Map for Network Intrusion Detection, Cornell University, pp. 1-32
10. Tegmark, M., 2017, "Life 3.0: Being Human in the Age of Artificial Intelligence", Knopf, pp.32-49
11. Zang Y, Lin Y., 2010, "Изследване на ключовата технология на сигурната компютърна криминалистика", Трети международен симпозиум за интелигентни информационни технологии и информатика за сигурност, pp. 649-52.
12. Zhou, Y., & Feng, Y., 2017, "Deep learning for ict security: review, challenges, and future research directions." IEEE Access, 6, 63923-63949.

Евгени Нончев
Университет „Проф. Д-р Асен Златаров,
Бургас“
Факултет „Компютърни системи и техноло-
гии“, Катедра „Технически науки“
гр. Бургас, ул. „Проф. Якимов 1“ Address
e-mail: enonchev@gmail.com



ИНДУСТРИАЛНИ ТЕХНОЛОГИИ

Технически редактор
Иван Димитров

Художник на корицата
Красимир Николов

Издателство
Университет „Проф. д-р Асен Златаров”
Формат – 206 / 290

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES

Technical Editor
Ivan Dimitrov

Cover Design
Krasimir Nikolov

House Press
Prof. Dr Assen Zlatarov University
Format – 206 / 290