СЪЮЗ НА УЧЕНИТЕ В БЪЛГАРИЯ - ПЛОВДИВ



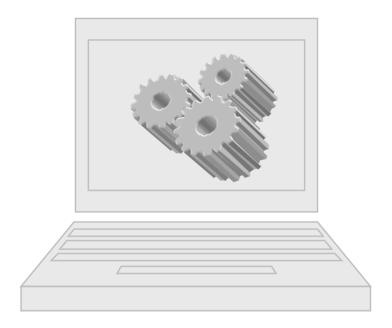
Съюза на учените Пловдив



Серия В. Техника и технологии том. XV

2017 г. Пловдив

НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА СЪЮЗА НА УЧЕНИТЕ В БЪЛГАРИЯ - ПЛОВДИВ



2017 ПЛОВДИВ

СЪЮЗ НА УЧЕНИТЕ В БЪЛГАРИЯ – ПЛОВДИВ

Научни трудове на Съюза на учените в България – Пловдив

Серия В. Техника и технологии Том XV

2017

Дом на учените, Пловдив

UNION OF SCIENTISTS IN BULGARIA – PLOVDIV

Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria - Plovdiv

Series C. Technics and technologies, Vol. XV

2017

House of Scientists, Plovdiv

"Научни трудове на СУБ – Пловдив" е периодично, индексирано, рецензирано и реферирано научно издание на Пловдивския клон на Съюза на учените в България, най-голямата и авторитетна неправителствена професионално-творческа организация на българските учени.

В изданието, в 4 серии, се публикуват доклади и научни съобщения, изнесени на научни форуми на СУБ- Пловдив. Приемат се за публикуване и статии на български и чуждестранни учени срещу заплащане по приета от Управителния съвет тарифа.

Тези 4 серии, в които са обхванати всички клонове на съвременната научна мисъл, са регистрирани печатна и он- лайн версия със самостоятелни ISSN - индекси и са съответно:

Серия А. Обществени науки, изкуство и култура, ISSN 1311-9400 (Print); ISSN 2534-9368 (On-line) Серия Б. Естествени и хуманитарни науки ISSN 1311-9192 (Print); ISSN 2534-9376 (On-line)

Серия В. Техника и технологии ISSN 1311-9419 (Print); ISSN 2534-9384 (On-line)

Серия Г. Медицина, фармация и дентална медицина ISSN 1311-9427 (Print); ISSN 2534-9392 (On-line) Всички публикувани материали се рецензират от утвърдени и водещи в съответната научна област специалисти.

Авторите носят напълно и изцяло отговорност за съдържанието на своите материали.

Подготвените за отпечатване материали трябва да са в обем до 4 страници. Допускат се и пообемни статии и доклади, като всяка допълнителна страница се заплаща отделно.

Текстът трябва да бъде набран на компютър във формат Microsoft Word и записан на диск и хартиен носител. Материали могат да се изпращат и по e-mail на адрес: sub_plov@mail.bg, приложени като прикачен файл "attachment" към основното писмо.

Основните параметри на всяка страница са:

- 1. Размер на страницата: File, Page Setup, Paper Size A.
- 2. Размер на печатаемото поле 14 см на 21 см: File, Page Setup, Margins:

в сантиметри **Top, Bottom - 4,3 cm;** Left, Right – 3,5 cm;

в инчове Тор, Bottom – 1,69; Left, Right – 1,38.

- 3. Междуредово разстояние: Format, Paragraf, Line spacing single.
- 4. Шрифт Times New Roman С /кирилик/

Тема на доклада, автори, месторабота, - Size12, Bold

Abstract - Size 10, Bold

Текст на доклада и резюмето - Size10, Normal.

- **5.** Първа страница да започва с 6 празни реда (3 см), за да се монтира "шапка" с темата и датата на научния форум, както и идентификаторите на съответния том.
- **6. На първа страница**, след оставеното място за "шапка" се изписва в посочения ред, КАТО СЕ ЦЕНТРИРА:

тема на доклада (с главни букви) – на бълг. език;

автори (име и фамилия, без титли и съкращения) – на бълг. език;

месторабота - на бълг. език;

Празен ред

тема на доклада (с главни букви) – на английски език;

автори (име и фамилия, без титли и съкращения) - на английски език;

месторабота – на английски език.

- 7. На нов ред се изписва р е з ю м е на английски език (Abstract), което не се центрира.
- 8. Следва текстът на резюмето (на английски език)
- 9. Ключови думи. (на английски език)

Празен ред

- 10. Следва текстът на доклада.
- 11. Фигурите, снимките и диаграмите към доклада трябва да бъдат черно-бели и монтирани в текста.
 - 12. Бележки и забележки се пишат под линия на съответната страница изписани на латиница.
- 13.Всички цитирания в текста в скоби се изписва фамилията на автора (на латиница) и годината на публикуване.

Пример: (Ivanov, 2014)...

Отделно се прилага *списък с цитираните публикации*, подредени азбучно според фамилията на първия автор. Когато се цитират няколко публикации от един и същи автор, най-напред в списъка се дават самостоятелните му публикации, следвани от публикациите в съавторство. Желателно е *да се* изброяват имената на всички автори. Литературните източници не се номерират.

Всички литературни източници на кирилица се изписват, като имената на авторите и на източниците се транслитерират на латиница, а заглавията на статиите се превеждат на английски език. При транслитерирането буквите се заменят според Закона за транслитерацията. Оригиналният език на публикациите, преведени на английски език, се посочва след библиографското описание в скоби (български = Вg, руски = Ru, сръбски = Sr, македонски = Мk, гръцки = Gr, и т.н.).

Пример: Ibrishimov N, H. Lalov, 1984. Clinical laboratory investigations in veterinary medicine, 1984, Zemizdat, S. 363 p. (Вд)

- 14. При желание авторите могат да публикуват в края на статията информация за себе си и адрес за връзка и кореспонденция.
- 15. Материалът, включен в статията, трябва да съдържа оригинални експериментални данни, нови интерпретации на съществуващи резултати или оргинални теоретични изследвания, които не трябва да са публикувани другаде.

Материали, които не са оформени според гореизложените изисквания, няма да бъдат разглеждани. Хартиени отпечатъци и дискове не се връщат. Хонорари не се изплащат.

РЕДАКЦИОННА КОЛЕГИЯ: Проф. Симеон Василев (отговорен редактор); проф. Божидар Хаджиев; проф. Веселин Василев; проф. Димитър Димитраков; проф. Йордан Тодоров; проф. Лена Костадинова- Георгиева; проф.Николай Панайотов; проф. Цанка Андреева; доц. Атанас Арнаудов; доц. Владимир Андонов; доц. Елена Петкова; доц. Красимира Чакърова; доц. Тодорка Димитрова; София Василева (секретар).

EDITORIAL BOARD: prof. Simeon Vassilev (editor-in-chief); prof. Bozhidar Hadzhiev; prof. Vesselin Vassilev; prof. Dimitar Dimitrakov; prof. Yordan Todorov; prof. Lena Kostadinova-Gueorgieva; prof. Nikolay Panayotov; prof. Tsanka Andreeva; assoc. prof. Atanas Arnaudov; assoc. prof. Vladimir Andonov; assoc. prof. Elena Petkova; assoc. prof. Krasimira Chakarova; assoc. prof. Todorka Dimitrova; Sofia Vassileva–(secretary).

РЕДАКЦИОНЕН СЪВЕТ: Проф. Атанас Георгиев; проф. Георги Тотков, проф. Николай Панайотов, проф. Симеон Василев; доц. Атанаска Босакова- Арденска; доц. Дечко Русчев; доц. Димитър Токмаков; доц. Стела Статкова – Абегхе.

EDITORIAL COUNCIL: prof. Atanas Gueorgiev; prof. Georgui Totkov; prof. Nikolay Panayotov; prof. Simeon Vassilev; assoc. prof. Atanaska Bosakova- Ardenska; assoc. prof. Detchko Rustshev; assoc.prof. Dimitar Tokmakov; assoc. prof. Stela Statkova- Abeghe.

Коректор на типулните страници: Доц. Красимира Чакърова **Компютърен дизайн:** Доц. Елена Петкова, София Василева

МАТЕМАТИЧЕСКИ МЕТОДИ ЗА ГРУПИРАНЕ И ОЦЕНКА НА РАЙОНИТЕ НА БЪЛГАРИЯ СПОРЕД СРЕДЕН ДОБИВ НА НЯКОИ ЗЕМЕДЕЛСКИ КУЛТУРИ ОТ 2001 Г. ДО 2015 Г.

Нели Керанова

Аграрен университет-Пловдив

USING MATHEMATICAL METHODS FOR GROUPING AND EVALUATING THE REGIONS OF BULGARIA ACCORDING TO THE AVERAGE YIELD OF SOME AGRICULTURAL CROPS FROM 2001 TO 2015

Neli Keranova

Agricultural University-Plovdiv

Abstract

The present work analyzes statistical data related to the average yields of the following agricultural crops: wheat, barley, grain maize and silage maize, sunflower, rye, triticale and alfalfa in Bulgaria in the period from 2001 to 2015. For this purpose the territory of our country is divided into six regions: northwest, north central, northeast, southwest, south central and southeast. The main objectives that have been set can be summarized in the following directions: to group the regions of our country according to the average yields of the respective crops, to make a comparative assessment, to compile mathematical models representing the dependence of the average yields of the respective crops on time for each region. Hierarchical cluster analysis and single-factor analysis of variance were used. As a result, it was found that the northeastern region has the highest average yields of wheat (3930.07 kg/ha) and barley (3556.13 kg/ha). The highest average yields of grain maize (4749,07 kg/ha), sunflower (1868,93 kg/ha) and triticale (3625,75 kg/ha) are in the north central region and the highest average yields of rye (2178,21 kg/ha) – in the northwest. The highest average yields of alfalfa (5009.43 kg/ha) are in the southwestern region.

Keywords: mathematical models, hierarchical cluster analysis, agricultural crops

Въведение

Зърнопроизводството е основен подотрасъл на растениевъдството в България, тъй като зърното е основната част от хранителните запаси на страната. Зърнените култури осигуряват храни за животните и хората. Зърното и неговите производни заемат значителен дял в износа на България (Kostadinov, A., Mollov, D., 2015, Ivanov, P., 2014). У нас съществуват благоприятни почвени и климатични условия за отглеждането на разнообразни зърнени култури - пшеница, ечемик, царевица и др. Отглеждането им зависи до голяма степен и от релефа, надморската височина, плодородието на почвите и тяхната влажност.

Основните цели в настоящата работа могат да се класифицират в следните няколко направления:

- да се направи групиране на шестте района, на които е разделена България, според средните добиви от зърнените култури: пшеница, царевица за зърно и за силаж, ечемик, ръж, тритикале;
- да се направи многопосочна сравнителна оценка на тези райони според средните добиви от посочените култури.

Материали и методи

Статистическите данни, подложени на математическа обработка в тази статия, са получени от базата данни на отдел "Агростатистика" на Министерството на земеделието и храните (Agrostatistical Reference Book 2000-2014). Получената информация е свързана със средните добиви на следните зърнени земеделски култури: пшеница, ечемик, царевица за зърно, царевица за силаж, слънчоглед, ръж, тритикале и люцерна за периода от 2001 г. до 2015 г. за шестте района на територията на България: северозападен, северен централен, североизточен, югоизточен, южен централен и югозападен.

Класически математико-статистически метод за групиране на отделни обекти в клъстери според степента им на сходство по определени показатели е йерархичният клъстерен анализ. Съществуват различни методи за клъстеризация, както и различни мярки на сходство, чрез които може да се извърши този анализ (Ganeva, Z., 2016, Cronk, B., 2012). В настоящата работа използваме методът на междугруповото свързване, а за мярка на сходство избираме квадратичното евклидово разстояние. При този метод разстоянието между два клъстера А и В се дефинира като средната стойност на пА.пВ на брой разстояния между пА точки от А и пВ точки от В чрез формулата:

$$D(A,B) = \frac{1}{n_A n_B} \sum_{i=1}^{n_A} \sum_{j=1}^{n_B} d(x_i, x_j), d(x_i, x_j) = \sum_{m=1}^{p} (x_{im} - x_{jm})^2, i, j = \overline{1, n}$$

където сумата се изменя по всички точки $\mathbf{x}_{-}(\mathbf{i})$ и $\mathbf{x}_{-}\mathbf{j}$ от A и B. Чрез означаваме квадратичното евклидовото разстояние между два вектора $\mathbf{x}_{i}(\mathbf{x}_{i1},\mathbf{x}_{i2},...,\mathbf{x}_{ip})$ и

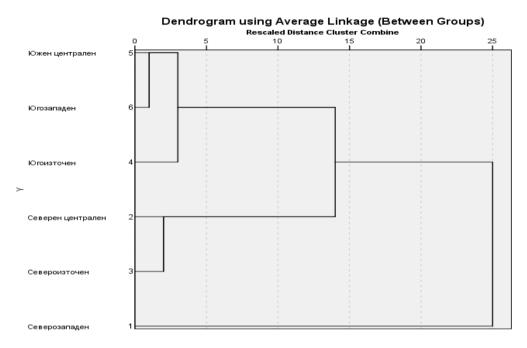
$$x_{j}(x_{j1}, x_{j2}, ..., x_{jp}).$$

За извършване на многопосочна сравнителна оценка на районите от България според средния им добив от съответната култура е използван еднофакторен дисперсионен анализ и тест на Дънкан. Данните са извлечени и подготвени за обработка в средата на MS Excel. Математическата обработка е извършена чрез статистическия програмен продукт IBM Statistics SPSS 23 (Ward JH., 1963).

Резултати и обсъждане

На фигура 1 са представени графично резултатите от клъстеризационната процедура чрез дендрограма. В самостоятелен клъстер на сравнително малко евклидово

разстояние се групират северен централен район и североизточен район, които имат доказано сходство по среден добив на пшеница, ечемик, слънчоглед, при това са с найвисоки добиви по посочените култури в сравнение с останалите райони. Южен централен район и югозападен район също формират отделен клъстер, поради доказано сходство в добивите от люцерна /най-високи в сравнение с другите райони/ и най-ниски добиви от пшеница, ечемик и слънчоглед.



Фигура 1. Дендрограма, представяща резултатите от клъстеризационната процедура на шестте района на България според среден добив на фуражни култури (kg/ha) от 2001 г. до 2015 г. чрез метода на междугруповото свързване

Еднофакторният дисперсионен анализ дава възможност да се направи многопосочна сравнителна оценка на шестте района, на които е разделена територията на България според средните добиви от разглежданите земеделски култури. Общата статистическа оценка при повечето земеделски култури показва ниво на значимост, помалко от грешката 0,5, което е достатъчно да считаме, че средните добиви от тях притежават статитически различия и общият модел е статистически значим. Изключение правят оценките за среден добив на царевица за зърно (0,7) и царевица за силаж (0,9). Това означава, че общият модел, отнасящ се до тях, е статистически незначим.

След прилагане на еднофакторен дисперсионен анализ се установи, че с най-високи средни добиви от пшеница за периода от 2001 г. до 2015 г. е североизточният район (3930,07 kg/ha), но тук добивите имат голямо стандартно отклонение, което означава, че не са стабилни във времето, а с най-ниски – югозападния (2721,87 kg/ha). С най-висок среден добив от ечемик е североизточен (3556,13 kg/ha), но също неустойчиви във времето, а с най-нисък – южен централен 2550,87 kg/ha) и югозападен (2549,07 kg/ha). Слънчоглед (1258 kg/ha), ръж (1579 kg/ha) и тритикале (2476,29 kg/ha) има най-малко произведено количество в югозападен район. Най-високи добиви от слънчоглед (1868,93 kg/ha) и тритикале (3625,75 kg/ha) има в северен централен, от ръж (2178,21 kg/ha) – северозападен. Най-високи средни добиви на люцерна (5009,43 kg/ha) има в югозападен район, като същевременно тук

добивите са с най-малко стандартно отклонение (660 kg/ha), което доказва стабилност във времето. Най-ниски са в североизточен (4284,86 kg/ha).

Кльстер №	Район	Пшеница	Ечемик	Царевица за зърно	Слънчоглед
1	Северозападен	3401,27 ab	3271,47 a	4494,67 a	1762,13 ab
2	Северен централен	3754,67 ab	3517,4 a	4749,07 a	1868,93 a
2	Североизточен	3930,07 a	3556,13 a	4706,93 a	1843,87 a
3	Югоизточен	3240,53 bc	3167,87 a	4324,33 a	1489,4 bc
4	Южен централен	2794,8 °	2550,87 b	4171 a	1299,4 °
7	Югозападен	2721,87 °	2549,07 в	4057,4 a	1258,8 °

Клъстер №	Район	Царевица за силаж и за зелено	Ръж	Тритикале	Люцерна
1	Северозападен	11917,33 a	2178,21 a	2869 bc	4649 a
	Северен централен	14090,2 a	1972,62 ab	3625,75 a	4730 a
2	Североизточен	14163,33 a	2002,79 ab	3312,79 ab	4284,86 a
3	Югоизточен	13672,2 a	1860,71 ab	2486,43 °	4710,07 a
	Южен централен	13966,2 a	1724,64 ab	2521,86 °	4987,86 a
4	Югозападен	13426,73 a	1579 ^b	2476,29 °	5009,43 a

Таблица 1. Многопосочна сравнителна оценка на шестте района на територията на България според средни добиви на фуражни култури (kg/ha) за периода от 2001 г. до 2015 г. чрез еднофакторен дисперсионен анализ по критерия на Дънкан при $\alpha = 0.5$

Изводи

В резултат на направените анализи се установи, че северен централен район и североизточен район са с най-високи добиви по пшеница, ечемик и слънчоглед, при това формират самостоятелен клъстер, поради статистически доказаното сходство по тези показатели. Вторият клъстер включва южен централен район и югозападен район поради статистически доказано сходство в добивите от люцерна, които са най-високи в сравнение с останалите райони.

Литература:

- 1. Kostadinov, A., Mollov, D., 2015. Competitiveness of Grain Producers in Bulgaria, Economic and Social Alternatives, 3, 91-105
- 2. Ivanov, P., 2014. High yields of wheat, but with poor grain quality, Bulgarian farmer
- 3. Ganeva, Z., 2016. To rediscover the statistics with SPSS, Elestra, Sofia
- 4. Agrostatistical Reference Book 2000-2014, Ministry of agriculture and food
- 5. Cronk, B., 2012. How to use SPSS. A step-by-step guide to analysis and interpretation
- 6. Ward JH., 1963. Hierarchical grouping to optimize an objective function. Journal of the American Statistical Association, 58, 236-244.

WOLFRAM CLOUD ПРИЛОЖЕНИЕ ЗА ИЗЯСНЯВАНЕ НА МАТЕМАТИЧЕСКИ МЕХАНИЗЪМ НА ЗАСТРАХОВАНЕТО И ПРЕЗАСТРАХОВАНЕТО

Мария Т. Василева, Николай В. Кюркчиев Пловдивски университет "Паисий Хилендарски", ул. Цар Асен 24, 4000 Пловдив

WOLFRAM CLOUD APPLICATION TO CLARIFY THE MATHEMATICAL MECHANISM OF THE INSURANCE

Maria T. Vasileva, Nikolay V. Kyurkchiev University of Plovdiv Paisii Hilendarski, 24 Tzar Asen, 4000 Plovdiv

Abstract In this paper we developed wolfram cloud application to clarify the mathematical mechanism of insurance and reinsurance in all three phases "Risk in perspective", "Insurance perspective" and "Insurance liability" for insurance events governed by different probability distribution.

Keywords cloud object, insurance, actuary, mixture probability distribution

Въведение.

Основната цел на всеки "отговорен актюер" е да може да моделира, да симулира и да анализира различни застрахователни събития. Това налага използването на скъпи софтуерна среди за числови анализи като *Mathematica*, *MATLAB*, *R* и други. Работата с тези системи изискват допълнителна квалификация, както и знания по програмиране.

Основната цел на настоящата работа е да се реализира модул, базиран на математическия механизъм на застраховането и презастраховането, моделиран с избор на вероятностни разпределения, с лесно достъпен интерфейс.

Mатематически механизъм на застраховането и презастраховането фиксирани n еднотипни обекта, всеки изложен на риск от загуби в размер на y и фиксирано вероятностно разпределение

При изграждане на стратегията "Риск в перспектива", актюерите приблизително фиксират: вероятностно разпределение (въз основа на натрупаните статистически данни от изучаването на застрахователното събитие); брой пострадали обекти (произволна величина); вероятност за настъпване на загуба за този брой обекти и общи загуби, зависещи от броя на пострадалите обекти.[3 - 5] Въз основа на направените предположения могат да се направят изводи за:

- Кумулативните вероятности (Изключително важен е анализа на кривата на кумулативните вероятности с натрупването при нарастване на броя на пострадалите обекти);
- ☑ общия размер на загубите при съответния брой пострадали обекти;
- ☑ загубите, претеглени със съответните вероятности да се случат;

- ✓ математическото очакване за общия размер на загубите в цялата съвкупност;
- ✓ разумният размер на застрахователната полица;
- ☑ колко застрахователни случая могат да се покрият с този ресурс.

Получените данни могат да бъдат използвани за изготвяне на стратегия "Застрахователна перспектива" в случая на използване на нов резерв (плюс премийните постъпления) за покриване на допълнителни застрахователни случая, а именно размер на компенсациите, претеглени със съответните вероятности, прираст в сигурността на застрахователя. При наличие на допълнителните резерви (плюс фиксираните премийни постъпления) и покритите застрахователни случая се правят изводи за възможното изпълнение на застрахователната отговорност, т.е. анализ на данните за изготвяне на стратегията "Изпълнение на застрахователната отговорност".

Приложението позволява на бъдещите актюери да изследват и анализират застрахователния механизъм в трите му фази – риск в перспектива, застрахователна перспектива и застрахователна отговорност [8], като се изпълняват задължителните контроли за споменатите фази (включително действието на закона за намаляващата (маржинална) възвръщаемост) и удовлетворяването на основното уравнение в застраховането [1]:

премия = oчаквана загуба + ϕ луктуация + aдминистративен nлан + nечалба

Вероятностни разпределения

Застраховането се опира на очакванията за загуби, заедно с вероятностите да се случат. На риска се гледа като случайна величина и дори случаен процес със съответните вероятностни разпределения. Тези функции на разпределение (и плътност или гъстота на разпределението) се конкретизират при различните модели със съответни математически построения [6].

Wolfram Mathematica предлага реализирани "класически" дискретни вероятностни разпределения: $\mathit{биномно}$ ($\mathit{BinomialDistribution[n,p]}$), $\mathit{геометрично}$ ($\mathit{GeometricDistribution[p]}$), $\mathit{noacohobo}$ ($\mathit{Poisson[\lambda]}$). Нашата цел е да добавим някои смесени вероятностни разпределения, както и вероятностно разпределение зависещо от параметър, като реализираме потребителски функции изчисляващи PDF (функция на плътност на вероятността) и CDF (функция на натрупана плътност на вероятността) на вероятностните разпределения. Програмният език позволява извършването на сложни математически изчисления, без това да влияе на точността.

Реализирани са следните двойни вероятностни разпределения [3]:

- двойно биномно разпределение (Binomial (n, p_1) & Binomial (n, p_2))
- двойно геометрично разпределение (Geometric (p_1) & Geometric (p_2))
- двойно разпределение на Поасон (Poisson (λ_1) & Poisson (λ_2))

Разгледано е трансмутирано кумулативно разпределение [2]:

$$F(x) = (1+\lambda)G(x) - \lambda G(x)^2 \quad \text{if} \quad f(x) = g(x)[(1+\lambda) - 2\lambda G(x)], \qquad |\lambda| \le 1,$$

където G(x) е CDF на базисно вероятностно разпределение, g(x) и f(x) са съответните функции на плътност на вероятността (PDF), отговарящи на G(x) и F(x). Ще отбележим, че при $\lambda=0$ се получава базисно вероятностно разпределение. За базисни разпределения са разгледани "класическите": δ иномно, ϵ еометрично, ϵ поасоново.

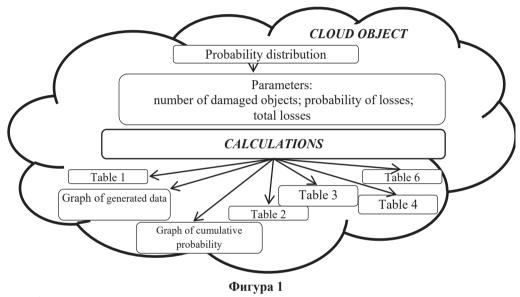
Wolfram Cloud технология[7]

Програмният език Wolfram Mathematica позволява извършването на сложни изчисления с висока точност. Той предоставя на потребителя богат набор от вградени функции. Wolfram Cloud позволява на приложения, написани на езика на Wolfram Mathematica да бъдат изпълнени в интернет в парадигмата "software as service" без да е необходимо ядрото за изчисления на Mathematica или постоянни заявки към интернет

версията на програмата – Wolfram Alpha. Wolfram Cloud представлява централизирана инфраструктура за всички cloud базирани продукти и услуги, като осигурява интегрирано хранилище, интерфейс, изчисления, знания, лингвистика и възможности за внедряване. Това прави всеки аспект на cloud операциите програмируеми – предоставящи високо ниво на интеграция, гъвкавост, простота и сила в новото поколение на cloud технологията.

Реализиран модел

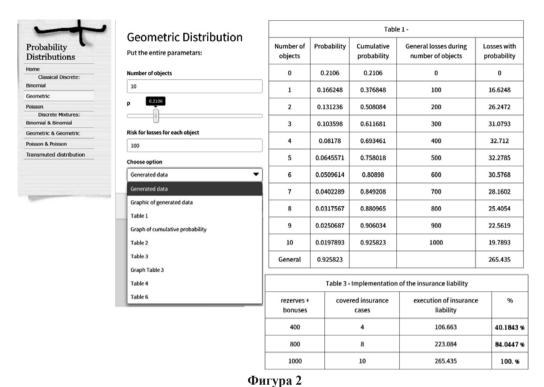
За всяко едно вероятностно разпределение е изграден самостоятелен cloud обект (виж Фигура 1). Всеки cloud обект може да бъде имплементиран в произволно web базирано приложение. В резултат от въведените параметри могат да бъдат направени следните изчисления: Таблица 1 – Риск в перспектива; Графика на получените вероятности; Графика на кумулативните вероятности; Таблица 2 – Застрахователна перспектива; Таблица 3 – Изпълнение на застрахователната отговорност; Таблица 4 – Застрахователна перспектива при презастраховане; Таблица 6 – Застрахователна перспектива пред застрахователя и презастрахователя.

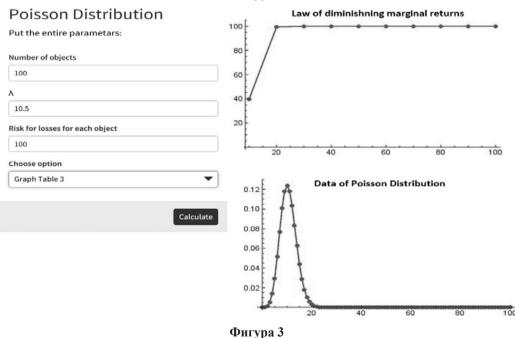


Потребителски интерфейс

Реализираните cloud обекти са вградени в web страница, изградена чрез HTML, JavaScript и CSS технологии. От дадено меню се избира вероятностно разпределение, за което могат да се въведат изискваните параметри – брой пострадали обекти, вероятност, загуби за всеки обект и се прави избор на вид изчисление. На Фигура 2 е показан пример с избрано геометрично разпределение. Показани са получените резултати за Таблица 1 – Риск в перспектива и Таблица 3 – Изпълнение на застрахователната отговорност. На Фигура 3 са показани получените графики на генерираните данни от поасоново разпределение и графиката получена от таблица 3 – Изпълнение на застрахователната отговорност, съответстваща на Закона за намаляващата (маржинална) възвръщаемост.

Ще разгледаме един пример на сравнение на получените "Графики на кумулативните вероятности" на двойно биномно разпределение и трансмутирано кумулативно разпределение с базисно разпределение — биномно (виж Фигура 4). От показаните графики всеки актюер може да направи извод за минималния брой обекти, които могат да бъдат покрити с наличните ресурси и процента на застрахователната отговорност, която може да се поеме (стратегия Застрахователна отговорност, базирана на Закона за намаляващата (маржинална) възвръщаемост) и на по-късен етап да формира политика за застраховане и презастраховане.



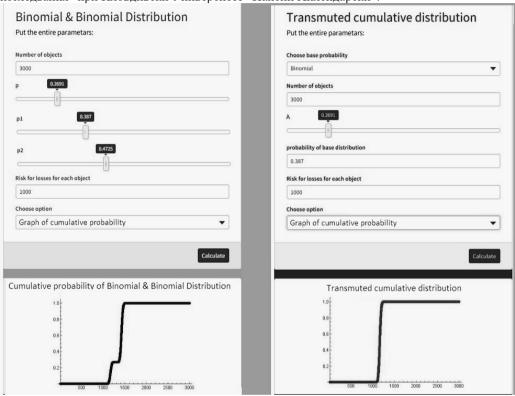


Изводи: Създадените програмни елементи могат да бъдат използвани самостоятелно или след имплементация в web базирано приложение. Те могат да бъдат в помощ на актюера за формиране на опорен план при изследване на застрахователно събитие, както и с учебна цел при подготовка на бъдещи актюери или студенти, изучаващи Застраховане и застрахователни събития.

Основните предимства на представените технологии пред съществуващи пакети са:

- дава се възможност на актюера да моделира застрахователни събития по параметър, които други среди и научни платформи не предоставят на потребителя;
 - удобен интерфейс;
 - липса на програмен код;
 - предоставяне на графично представяне на получените резултати;

Благодарности. Тази статия се финансира от проект ФП17-ФМИ-008 с Фонд "Научни изследвания" при Пловдивски Университет "Паисий Хилендарски".



Фигура 4

Използвана литература

- [1]. H. Behncke, Insurance mathematics, Osnabruck Univ. Press, 2000.
- [2]. M. Sh. Khan, R.t King, I. L. Hudson, Transmuted Kumaraswamy distribution, *Statistic in transition new series*, Vol. 17, No. 2, pp. 183–210
- [3]. N. Kyurkchiev, On the Approximation of the step function by some cumulative distribution functions, Compt. rend. Acad. bulg. Sci., 68 (12), 2015, 1475-1482; ISSN 1310-1331
- [4]. N. Kyurkchiev, Uniform Approximation of the Generalized Cut Function by Erlang Cumulative Distribution Function. Application in Applied Insurance Mathematics, International Journal of Theoretical and Applied Mathematics, 2(2), 2016, 40-44;
- [5]. N. Kyurkchiev, Mathematical Concepts in Insurance and Reinsurance. Some Moduli in Programming Environment MATHEMATICA, LAP LAMBERT Academic Publishing, Saarbrucken, 136 pp., 2016; ISBN 978-3-659-96906-5
- [6]. M. McLaughlin, Regres +, Appendix A, A Compendium of Common Probability Distributions, 1999.
- [7]. Wolfram Cloud, https://www.wolfram.com/cloud/
- [8]. Н. Чолаков Едно мнение за риска и актюерните разчети в застраховането и социалното осигуряване, www.unwe.acad.bg

ОЦЕНКА НА ОСНОВНИ МОРФОЛОГИЧНИ И ХИМИЧНИ ПОКАЗАТЕЛИ ПРИ НОВОСЕЛЕКЦИОНИРАНИ ГЕНОТИПОВЕ ТЮТЮН ВИРЖИНИЯ

Марина Друмева-Йончева, Милена Стайкова, Йонко Йончев Институт по тютюна и тютюневите изделия, Марково

EVALUTION OF BASIC MORPHOLOGICAL AND CHEMICAL INDICATORS OF NEW SELECTED VIRGINIA TOBACCO GENOTYPES

Marina Drumeva-Yoncheva, Milena Staykova, Yonko Yonchev Tobacco and Tobacco Products Institute, Markovo

Abstract

The study was conducted during the period 2013-2015 in the experimental field of TTPI. Basic morphological characteristics of three hybrid combinations and control variety Virginia tobacco were studied - plant height, number of leaves and size of leaves. There were made comparative chemical characteristics of the hybrids by basic chemical components of tobacco – nicotine, sugars, total nitrogen. The aim of the investigation was to evaluate basic characteristics of three hybrid combinations Virginia tobacco with control variety Virginia 0514. It was established that in all three variants the width of the leaves was higher than that of the control variety. There was a successful combination between number and size of leaves for X27, which provided higher productive potential. The same line had the most balanced chemical composition and a slight variation in the ratio of total nitrogen / nicotine over the entire study period.

Key words: Virginia tobacco, morphological characteristic, chemical characteristic, genotype, selection, quality

Въведение

Тютюнът е култура с голямо икономическо значение и е основен поминък за част от населението на значителен брой страни в света (Bozukov, 2014, Masheva, 2014, Dimanov, 2011). В България се отглеждат четири сортови групи тютюн – Oriental tobacco - ориенталски тютюн Басма и Каба Кулак и едролистни тютюни – сортова група Flue cured – Виржиния и Air Cured – Бърлей. Тютюн Виржиния е основна съставна част на цигарите тип Виржиния бленд – 100% и Американ бленд - от 40% до 60%.

По данни на МЗХГ тютюн Виржиния се доближава по отглеждане в страната до ориенталския тютюн, въпреки отчетеното понижение на реколтираните площи през 2016 г., в сравнение с 2015 г.

Съдържанието на основни химични компоненти в тютюневите произходи е специфично и зависи от сортовия състав, почвено-климатичните условия на района и прилаганата агротехника на отглеждане (Stoilova A., 2003). Съобразявайки се със средата на отглеждане, за всеки сорт трябва да се създадат оптимални условия за проявата на генетичния му

потенциал (Kusheva, 2013).

Потребителските качества на тютюна се оценяват на базата на генотипа и редица обективни химични показатели. Особено внимание се обръща на химичния състав на тютюна и емисиите от тютюневи изделия, тъй като основната консумация от човека е чрез дима, получен при тяхното пушене (Weeks, 1999).

Целта на настоящото проучване е да се направи сравнителна морфологична и химична оценка на новоселекционирани генотипове тютюн Виржиния.

Материал и методи

Полският експеримент е проведен на опитното поле на ИТТИ - Марково през периода 2013-2015 г. по блоков метод в 4 повторения с големина на реколтната парцелка 27 м². В изследването са включени новоселекционирани генотипове F1-X 27 (C254xV385); X 33 (0594xV385); X 51 (0594xL825). За стандарт е използван сорт Виржиния 0514. Всеки генотип е оценен по основни морфологични и химични показатели. Обработката на данните за изследваните признаци по варианти е с програмата SPSS 19.0.

Химичните показатели - никотин, захари и общ азот са определени с автоматичен анализатор в поток AutoAnalyzer II C, Technicon с методи, съответно ISO 15152, ISO 15154, БДС 15836.

Резултати и обсъждане

Формирането на морфологичните характеристики на тютюна зависи в известна степен от климатичните особености през вегетационния период на отглеждане. Основните климатични показатели, влияещи върху производството на тютюн Виржиния в страната са температура и количеството на валежите. Периодът, през който е проведен експериментът, се характеризира със значителни разлики по отношение на температура и валежи по време на вегетацията на тютюна.

През 2013 г. и 2014 г., по време на фаза "розетка" на тютюн Виржиния (м. юни), количеството валежи ($109,9\ l/m^2$) и ($95,2\ l/m^2$) е значително над нормата ($63\ l/m^2$). Съгласно "Инструкция за отглеждане на тютюн Виржиния" това е "нулев период" /без поливки/. През месец август 2013 г. са отчетени най-висока температура $25,1\ ^{\circ}$ С (при норма $22,7\ ^{\circ}$ С) и минимално количество валежи – $7,7\ l/m^2$ (при норма $31\ l/m^2$). Растежът и развитието на растенията през този период протича в условията на остър воден дефицит. Според метеорологичните данни, от трите изследвани години, по-благоприятна за растежа и развитието на тютюн Виржиния е $2014\ r$.

Средноденонощната температура през м. юли 2015 г. (25,3 °C) превишава както нормата (23,2 °C), така и температурата през същия месец на 2013 г. (23,8 °C) и 2014 г. (23,7 °C). Месецът е екстремно сух и това се отразява неблагоприятно върху размера на листата на изследваните тютюни (Табл. 2).

Данните за стойностите на биометричните показатели - височина и брой технически годни листа на растенията на генотипове тютюн Виржиния, са представени в Таблица 1.

Таблица 1. Оценка на хибриди тютюн от сортова група Виржиния според височина и брой листа по метода на Duncan

Генотипове	Височина, см.			Брой листа		
	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.
X 27	146,7ª	144,4°	175,275 ^b	20,375a	22,6 ^b	28,350a
X 33	161,75ª	156,175ª	165,375°	22,65a	23,85ª	27,75 ^b
X 51	165,55a	153,175a	150,9 ^d	21,85ª	21,9 ^b	23,675°
B 0514 Ø	157,45ª	149,65 ^b	190,7ª	23,325a	22,75ab	27,675 ^b

a,b,c,d- степен на доказаност при ниво на значимост $\alpha=0.05$

През 2013 г. няма доказана разлика между изпитваните варианти по признака височина на растенията - тя е в границата от 146,7 см. при генотип X 27 до 165,6 см. при генотип X

51. (Табл. 1). През 2014 г. се наблюдава разлика във височината между контролата В 0514 и X 33. През 2015 г. и трите генотипа имат доказана разлика по отношение на признака височина. И през трите години на изследване генотиповете X 33 и X 51 формират сходна височина на растенията.

Броят листа е съществен признак, определящ продуктивността на растението и е важен сортов белег (Табл. 1). През 2013 г. и трите генотипа отстъпват по този показател от контролата Виржиния 0514. През 2014 г. и 2015 г. \times 33 превишава по брой листа контролата, а \times 27 през 2015 г. формира най-голям брой листа и е с ранг "а".

Дължината и ширината на листата са важен морфологичен признак, характеризиращ тютюн Виржиния и са основния фактор, определящ продуктивността на растенията (Табл. 2). Количеството на валежите през м. юли 2013 г. и 2014 г. оказва положително влияние върху размера на листата. През 2014 г. и 2015 г. Х 27 формира по-дълги листа от контролата. По отношение на показателя ширина на листата Х 27 и Х 33 превъзхождат контролата през трите години на изследване. През 2015 г. с най-широки листа е Х 27 с ранг "а", а с найтесни – контролата В 0514 с ранг "с".

Таблица 2. Оценка на хибриди тютюн от сортова група Виржиния според дължина и ширина на 12 лист по метода на Duncan

Генотипове	Дължина на 12 лист, см.			Ширина на 12 лист, см.		
	2013 г.	2014 г.	2015 г.	2013 г.	2014 г.	2015 г.
X 27	62,825a	62,325a	61,725a	35,975 a	34,575a	34,9ª
X 33	62,325s	63,175a	59,6 ^b	35,9 a	34,150s	33,350 ^b
X 51	64,425a	60,1ª	53,225°	36,5 a	32,950a	31,925°
B 0514 Ø	63,125a	58,725a	59,525 ^b	35,175 a	31,250a	31,9°

a,b,c,d — степен на доказаност при ниво на значимост $\alpha = 0.05$

В таблица 3 са представени основни химични показатели – никотин, общ азот, захари и техни отношения. Те имат голяма практическа стойност за обективното характеризиране на общото качество и пушателните свойства на проучваните тютюни.

Таблица 3. Сравнение по реколти на съдържанието на никотин, захари, общ азот и техни балансови отношения в тютюни от сортова група Виржиния

Година	Генотип	Никотин, %	Общ азот, %	Захари,	Общ азот/ никотин	Захари/ никотин
	X 27	2,95	2,68	5,74	0,9	2,0
2013	X 33	2,98	2,38	8,62	0,8	2,9
	X 51	2,57	2,62	9,46	1,0	3,7
	B 0514 Ø	2,63	2,36	10,6	0,9	4,0
	X 27	2,32	2,40	16,2	1,0	7,0
2014	X 33	2,57	2,54	14,4	1,0	5,6
	X 51	2,39	3,26	15,1	1,4	6,3
	B 0514 Ø	2,69	3,31	15,5	1,2	5,8
	X 27	2,16	2,18	12,8	1,0	5,9
2015	X 33	1,81	2,48	11,0	1,4	6,1
	X 51	1,78	2,11	14,8	1,2	8,3
	B 0514 Ø	2,26	2,29	10,8	1,0	4,8

Съдържанието на никотин в тютюна се влияе от екологичните условия и главно от почвената влага и хранителния режим. Най-високо съдържание на никотин е отчетено в

линия X 33, 2013 г. (2,98%), а най-ниско – в X 51, 2015 г. (1,78 %). В две линии - X 27 и X 33, реколта 2013 г., съдържанието на никотин е значително по-високо от контролния сорт и в сравнение с тютюните от реколти 2014 г. и 2015 г. При тютюните от реколта 2014 г. (линии и контрола), се наблюдава изравненост по отношение съдържанието на никотин.

Съдържанието на общ азот в изследваните тютюни от сортова група Виржиния варира в широки граници през трите години - от 2,11 % (X 51, 2015 г.) до 3,31% (Ø, 2014 г.), като с най-високо азотно съдържание са пробите от реколта 2014 г. Изследваните тютюни се характеризират с почти еднакви или по-ниски стойности на показателя никотин в сравнение с показателя общ азот, което се е отразило благоприятно на балансовото отношение общ азот/никотин. Това отношение е характерно за виржинските тютюни, което показва добре балансиран вкус при пушене, когато неговата стойност варира от 0,7 до 1,2 (Гюзелев, 1980). И за трите години на изследване количественото съотношение общ азот/никотин в тютюните варира в тесен интервал (0,8 - 1,4), но най-показателно е при линия X 27 - (0,9 - 1,0).

Разтворимите въглехидрати са едни от най-важните компоненти на светлите тютюни и са в положителна корелация с качеството им. На въглехидратите се дължи характерният приятен вкус при пушенето на тези тютюни. За виржинските тютюни При повечето от изследваните проби от трите реколти количеството на захарите е в границите от $10,6\,\%$ до $15,5\,\%$. Единствено при реколта 2013 г. стойностите за съдържание на захари са под $10\,\%$, което е нетипично за тютюни от сортова група Виржиния. Най-типична по този показател е реколта 2014 г., при която съдържанието на захари е между $14,4-16,2\,\%$.

Вкусът на тютюневия дим може да се характеризира с количественото съотношение между разтворимите въглехидрати и никотин. Тютюните, които са с по- ниско съдържание на захари и имат балансово отношение захари/никотин под 6,0 проявяват пушателни качества на средно качествен материал. Това важи особено за контролния сорт и генотиповете от реколта 2013 г., при която стойностите на балансовото отношение захари/никотин е в границите от 2,0 до 4,0 (Табл. 3).

Заключение

От проучените основни морфологични и химични показатели на изследваните варианти е установено сполучливо съчетание между показателите брой листа при X 27 и X 33 (2014 г. и 2015 г.) и размер на листата (ширина, дължина на 12 лист), което е предпоставка за по-висок продуктивен потенциал. Данните от проведените химични изследвания показват сходство в химичния състав между трите изследвани генотипа през 2014 г. и 2015 г., и контролния сорт. Изследваните проби от реколта 2013 г. се характеризират с високо никотиново съдържание и сравнително ниско съдържание на захари. С най-балансиран химичен състав по отношение на изследваните показатели е генотип X 27.

Литература

Bozukov H., 2014. History, Present and Future of Oriental Tobacco in Bulgaria, Jubilee International Scientific Conference "70 Years Tobacco and Tobacco Products Institute".

Dimanov D., 2011. State and Directions in the Tobacco Selection in Bulgaria, Bulgarian Tobacco, 6, 13-17.

Guzelev L., 1980. Stokoznanie na tutuna, Plovdiv.

Kusheva M., D. Dimanov, V. Masheva, 2013. Evaluation of the qualitative and chemical indicators of oriental tobacco from different varieties depending on ecological conditions. Scientific Papers of the Union of Scientists, Plovdiv, Series B, XVI, 32-36

Masheva V., N. Tachsin, M. Mutafchieva, 2014. Study on the Biological and Morphological Qualities of Foreign Varieties of Oriental Tobacco, Jubilee International Scientific Conference "70 Years Tobacco and Tobacco Products Institute".

Stoilova A., G. Stankev, 2003. Chemical - technological indicators of tobacco lines from Dupnitsa origin, Bulgarian tobacco, N 6, 20-23

Weeks, W., 1999. Relationship between Leaf Chemistry and Organoleptic Properties of Tobacco Smoke, Tobacco Monograph "Tobacco: Production, Chemistry and Technology".

АКУМУЛАТИВНИ ФРЕЙМОВИ МОДЕЛИ В Е-ОБУЧЕНИЕТО Георги Тотков, Силвия Гафтанджиева, Росица Донева Пловдивски университет "Паисий Хиледарски"

ACUMULATIVE FRAME MODELS IN E-LEARNING George Totkov, Silvia Gaftandzhieva, Rositsa Doneva University of Plovdiv "Paisii Hilendarski"

Abstract: The use of frames as a mean of presenting knowledge in artificial intelligence has been suggested by M. Minsky in 1974. Frames are used in the theory and practice of e-learning (in Physics, Mathematics, English, etc.) as a mean for classifying and cataloguing of learning units in the text. The relevant methodology is based on the students' solution of the task "reading with comprehension of the learning text", coupled with frames creation. The paper introduce the term "accumulative frame model". The advantages of the proposed model are the possibility of its non-standard applications in e-learning such as automated generation of metadata and test items to learning materials, segmentation of text to learning units, data extraction of text, etc. The paper presents stages of a study for development a software system for designing, creating and using accumulative frame models in the e-learning.

Keywords: Presentation and extraction of knowledge, Frame models, Computation text analysis, E-learning, Intelligent learning tools

Увол

Извличането на данни от текст (Feldman, 2007) е научна област, която придобива все по-голямо значение. Съответните методи за извличане на данни от текст са свързани със "сърфиране" в документи в електронен формат с цел "откриване", извличане и агрегиране на данни. При осъществяването на редица процеси в обучението също се изисква решаване на проблема за извличане и агрегиране на елементарни или съставни данни (знания или резултати на процеси на обучение) от текстови документи в електронен или хартиен формат. Примери на типични задачи за обучение, изискващи решаване на подобен проблем са:

- процеси на самообучение в изучавана предметна област (ИПО);
- синтезиране на въпроси към учебни материали;
- резюмиране и конспектиране на учебен текст (вкл. "четене с разбиране");
- представяне на знания под формата на фреймови модели;
- генериране на метаданни към учебен материал и др.

В Пловдивския университет "Паисий Хилендарски" се провежда изследване за представяния на знания в различни ПО под формата на мрежи (графи), наричани фрейми, семантични мрежи, концептуални графи, когнитивни модели, скриптове, сценарии и др. и техните приложения за създаване на интелигентни софтуерни решения в различни области. Поради общността на фреймовите представяния, особен интерес представлява приложимостта им в разнородни области. В рамките на изследването се провежда проучване

по отношение на сферата на обучението и по-точно на е-обучението, с която са свързани основни дейности на университетските преподаватели.

За разлика от други изследвания в областта, предлаганият подход за извличане на същности и отношения между тях в ИПО, използва по-общи и конструктивни механизми. Той се основава на идея, свързана с формализиране не само на откриването и извличането на елементарни (първични) данни и съставни структури, но и на идентификация (с определена точност) на техните синтактични и семантични характеристики.

2. Същност на изследването

Основна цел на провежданото изследване е да се автоматизира извличането и агрегирането на данни за знания и процеси в е-обучението. Интелигентните технологични решения за нуждите на е-обучението се търсят чрез използване на методи на концептуалното моделиране и компютърната лингвистика. В рамките на изследването се предлагат, изследват и апробират средства и методика за извличане и агрегиране на данни, подходящи за подготовка и провеждане на е-обучение.

Целта на изследването се постига с последователно решаване на две основни задачи:

- изследване на модели, методи и средства за извличане и агрегиране на данни за знания и процеси от текстови документи за ИПО, вкл.:
 - анализ на известни фреймови модели и методи, средства и практики за тяхното прилагане в областта на обучението;
 - концептуално моделиране на задачи за е-обучение в ИПО на основата на абстрактен обект, наречен "акумулативен фреймов модел" (АФМ);
 - предлагане на методика за извличане и агрегиране на данни за знания и процеси в е-обучението, базирана на понятието АФМ, и подходяща за компютърна реализация;
- реализация, апробиране и усъвършенстване на създадените модели и методи за извличане и агрегиране на данни от учебни материали при решаване на задачи за е-обучение в конкретни ИПО, вкл.:
 - проектиране и разработване на съответните информационни и компютърни модели, и софтуерни инструменти;
 - апробиране на създадените средства.

Двете задачи се решават последователно — на основата на предварителни експертни анализи на изследванията и тенденциите в областта, включващи сравнителни анализи на известни фреймови модели, методи и средства, на практики за прилагане на фреймови представяния в областта на обучението, както и на типични задачи за обучение, подходящи за автоматизация с прилагане на фреймови представяния.

Проблемът за концептуално моделиране на задачи за е-обучение в ИПО, свързани с извличане и агрегиране на данни, се основава на решения, свързани със създаване на модели и структури от данни, базирани на т. нар. "акумулативни фреймови модели". В сравнение с класическите фреймови модели, на слотовете на фреймите от предлагания иновативен АФМ могат да се съпоставят – освен процедури (които се изпълняват след запълване на различни слотове на фрейма) или демони (за изчисляване стойности на слотове), и т. нар. "акумулативни функции", позволяващи натрупване на допълнителни данни в процеса на е-обучение, които могат да се използват за автоматизиране на допълнителни задачи за обучение.

Решаването на проблема за извличане и агрегиране на данни от информационни ресурси (напр. текстови документи и дори от данни за процеси, свързани с тях) за конкретни ИПО изисква:

а) дефиниране на системи от AФM за съответните ИПО на базата на предварителен експертен анализ на съдържанието на ресурси/текстови документи на изучавани дисциплини, експертен анализ на дейности за подготовка и провеждане на е-обучение и

селекция на избрани ИПО и задачи за е-обучение за концептуално моделиране;

б) създаване на алгоритми за унификация на АФМ на базата на текстови информационни ресурси (учебни материали) и идентифициране и попълване на съдържанието на негови слотове;

- в) създаване на алгоритми за извличане и агрегиране на данни от текстови учебни материали в съответна ИПО под формата на системи от попълнени АФМ;
- г) разработване на методика за извличане и агрегиране на данни за автоматизация на задачи за е-обучение на базата на набори от АФМ при обучение в ИПО.

Извличането и агрегирането на данни от текстови документи (при съществуваща система от АФМ) е задача, която се решава с методи на компютърната лингвистика (Totkov, 2003; Totkov, 2004) или с интерпретиране на тази задача като специфична задача за оценка на знания в съответната ИПО (Totkov, 2014.1-2). Идеята за решаване на този проблем може да се представи в няколко стъпки:

- Предварителна обработка: Документите се обработват с цел "нормализация" и съх раняване на основното "необработено" текстово съдържание;
- Разпознаване на имена на обекти: На тази стъпка в документа се идентифицират всички имена на обекти ("същности"), напр. на понятия, процедури и отношения между тях, на конкретни лица, фирми и др. Различни варианти на идентификация са представени в (Zhou, 2002). Идентифицираните имена се ползват на следващите стъпки като идентификатори на откритите същности;
- Разпознаване и извличане на АФМ: Разпознаването се извършва на базата на граматика на АФМ в съответната ИПО, създадена предварително от експерт, или на базата на обучение по набор от примери в информационни източници;
- Извличане и агрегиране на елементарни и съставни данни в ИПО: Базира се на "акумулативните" възможности на АФМ и използване на средства на компютърната лингвистика.

На основата на създадените концептуални модели и на методиката за извличане и агрегиране на данни за ИПО под формата на системи от АФМ (на базата на активиране и унификация на фрейми), се реализират и съответни софтуерни инструменти, което предполага:

- използване на институционалната информационна инфраструктура като източник на информационни ресурси за знания и процеси в ИПО;
- проектиране и изграждане на специализирана БД за съхраняване на системите от АФМ в ИПО, системите от попълнени АФМ, както и другите необходими елементарни и съставни данни (вкл. акумулирани);
- създаване на визуален редактор, както и на подходящ интерфейс за маркиране на елементи от съдържанието на текстови документи, както и на средства за асоцииране на АФМ към тях (например, в процес на е-обучение);
- проектиране и разработване на софтуерни инструменти с приятелски потребителски интерфейс за интерактивно извличане и агрегиране на данни от информационни ресурси за знания и процеси под формата на системи от АФМ;
- изграждане на съответни информационен и компютърен модели на БД за съхраняване на фреймовите представяния.

Създадените методика, модели и инструменти се апробират и усъвършенстват за конструиране на системи от АФМ за описание на ИПО от студенти и при създаването на приложения за автоматизация на избрани задачи за е-обучение. Експериментите се осъществяват при подготовка и провеждане на е-обучение, в случая на ИПО, свързани с информатика, информационни технологии и др. Разработват се интелигентни инструменти за автоматизирано създаване на анотирани електронни учебни материали от типа "умна книга" (вкл. за автоматизирано оценяване на знанията на обучавани) и на адаптивни учебни

пътища за постигане на учебни цели в различни ПО.

3. Основни резултати

Основен резултат от провежданите изследвания е създаването на методика и софтуерни средства за извличане и агрегиране на данни за знания и процеси, свързани с автоматизация на дейности в е-обучението.

На основата на широко изследване на възможностите на фреймовите модели за описание на ИПО, с цел извличане и агрегиране на данни от текстови информационни ресурси се проектират и реализират:

- типови АФМ;
- системи от АФМ за описание на конкретни ИПО (предназначени за експерти и студенти);
- алгоритми и методика за извличане и агрегиране на данни за знания в процес на е-обучение (на базата на системи от AФM);
- компютърни модели на посочените по-горе типови АФМ, системи от АФМ, алгоритми и методика;
- прототипи на софтуерни инструменти за извличане и агрегиране на данни в процес на е-обучение;
- експерименти за автоматизирано извличане и агрегиране на данни при е-обучение в конкретни ИПО и др.

Поради своята общност резултатите могат да се мултиплицират за различни ИПО.

4. Заключение

Резултатите от изследването позволяват в институционална информационна инфраструктура да се интегрират софтуерни средства за автоматизация на труда на университетските преподаватели при подготовка и провеждане на е-обучение. Разработените интелигентни инструменти предоставят възможности за автоматизиране на дейности по подготовка и провеждане на е-обучение в различни ИПО, вкл. постигане на по-високо качество на учебните дейности и ползвани материали, редуциране на разходи и срокове при изпълнение на съответните задачи, по-голяма обективност при оценяване и др.).

В перспектива възможностите за автоматизирано изграждане на системи от АФМ ще бъдат изследвани в конкретни ИПО като информатика, чуждоезиково обучение, физика и др.

Благодарности

Работата е подкрепена от проект МУ17-ФФ-023 "Акумулативни фреймови модели за извличане и агрегиране на данни за знания и процеси в обучението" към Фонд "Научни изследвания" на ПУ "Паисий Хилендарски".

Литература

Feldman, 2007 Feldman R., J Sanger. The text mining handbook: advanced approaches in analyzing unstructured data. Cambridge university press, 424 p., 2007.

Totkov, 2003 Totkov G., R. Doneva, *Bipartite Finite State Transducers as Morphology Analyser, Synthesizer, Lemmatizer and Unknown-Word Guesser*, Proc. of 2nd Intern. Seminar "Computer Treatment of Slavonic Languages" SLOVKO'2003.

Totkov, 2004 G. Totkov, R. Doneva, L. Milev, T. Kaltcheva, P. Nestorova, *Towards Bulgarian Verb Net*, in Proc. of Int. Conf. Automation and Informatics' 2004, 1-4.

Totkov, 2014.1 Totkov G., R. Doneva. S. Gaftandzhieva et al., *Introduction in e-Learning*, Rakursi, Plovdiv, 2014, ISBN 978-954-8852-41-8 (in Bulgarian).

Totkov, 2014.2 Totkov G., R. Doneva. S. Gaftandzhieva et al., Standartization and Integration of Heterogeneus University Information Systems, Rakursi, Plovdiv, 2014, ISBN 978-954-8852-49-4 (in Bulgarian).

Zhou, **2002** Zhou G., J. Named entity recognition using a HMM-based chunk tagger. ACL, 2002.

За контакти:

Проф. д.м.н Георги Тотков, ПУ "П. Хилендарски", ул. Цар Асен 24, 4000 Пловдив, totkov@uniplovdiv.bg.

КОМПЮТЪРЕН ДИЗАЙН НА БУТИЛКА ЗА ДЕТЕРГЕНТ

Снежанка Атанасова, Момчил Христов-студент Университет по хранителни технологии-Пловдив

COMPUTER DESIGN OF DETERGENT BOTTLE

Snezhanka Atanasova, Momchil Hristov University of food technologies-Plovdiv

Abstract

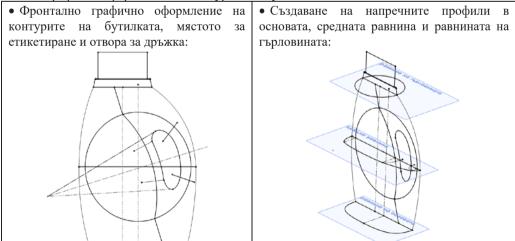
An effective approach to optimizing bottle design as packaging is the use of modern engineering analysis methods that require the creation of a three-dimensional computer model. The paper examines the main stages in the development of the individual components for 3D model of detergent bottles in SolidWorks environment.

Key words: computer design, detergent bottle

При разработването на бутилки за напитки, течности за химическата индустрия и др. предварително се изисква производството на инструментална екипировка за преформа и бутилка, производство на пробна серия, провеждане на изпитания на устойчивост на различни натоварвания. Този процес е труден, продължителен и изисква доста средства. Една възможност за постигане на оптимални резултати бързо и без големи разходи е чрез създаването на триизмерни компютърни модели на РЕТ бутилки (Van Dijk, 1998). На основата на метода на крайните елементи могат да се проведат изпитвания на техните якостни показатели за оптимизиране на формата и размерите им (Stefanov, 2009), (Karalekas, 2001).

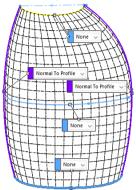
В работата са разгледани основните етапи при разработването на отделните съставни елементи за триизмерни модели на бутилки за детергент в среда на SolidWorks.

I етап - Графично оформление на контурите на бутилката:

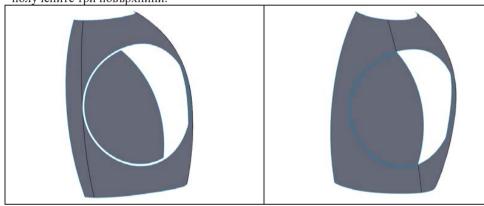


II етап - Създаване на основната повърхност на бутилката и мястото за етикетиране:

• Създава се основната повърхнина на бутилката по трите напречни профила и двата фронтални странични контура чрез Boundary surface:



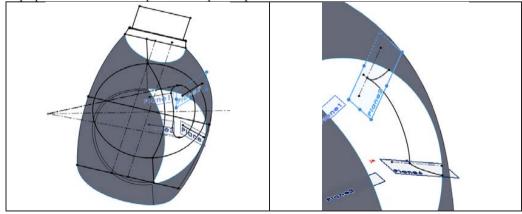
• Оформя се мястото за етикетиране чрез Surface offset навътре от основната повърхнина и Surface trim и се запълва празнината с Boundary surface, като предварително се въвежда разделяща линия върху тялото на бутилката с Split line. Със Surface knit се обединяват получените три повърхнини.



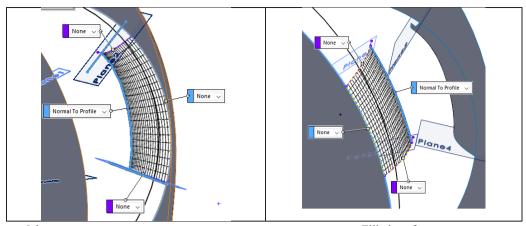
III етап – Оформяне на отвора на дръжката:

• Въвеждат се четири помощни равнини перпендикулярни на Front plane и се оформят

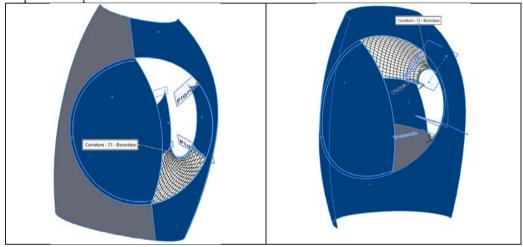
профилите за външния край на отвора на дръжката:



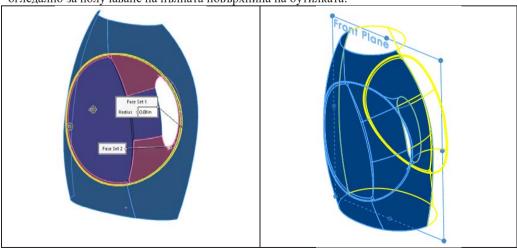
• Оформя се външната повърхнина на отвора за дръжката чрез Boundary surface аналогично вътрешната повърхнина:



• Оформя се долната повърхнина на отвора за дръжката чрез Filled surface и аналогично горната повърхнина:

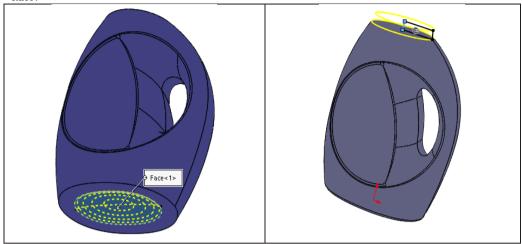


• Въвеждат се закръгления на острите ръбове и се копира създадената повърхнина огледално за получаване на пълната повърхнина на бутилката:



IV етап – Оформяне на дъното и гърловината:

• Запълва се дъното и горния край с Surface plane и с Dome се оформя издълбаната част от дъното, а с Revolve се допълва гърловината, след което със Shell се създава тънкостенно тяло:



Заключение

Предложена е методика за триизмерно моделиране на на бутилка за детергент в среда на SolidWorks в четири последователни етапа: графично оформление на контурите, създаване на основната повърхност на бутилката и мястото за етикетиране, оформяне на отвора на дръжката, оформяне на дъното и гърловината. За предложеният модел на основата на метода на крайните елементи може да се проведе якостен анализ, чрез който да се определят местата от конструкцията, които са застрашени вследствие на възникването на недопустими вътрешни напрежения и да се оптимизират геометричните параметри и форма на бутилката.

Литература

- 1. Stefanov S., Sazdav Ch., Mitev R., Hadjiiski W. Stregth analisis of different bottom' configurations of PET bottles for carbonated beverages. Polymetric materials and additives, 19-20 nov 2009, Zagreb, Croatia.
- 2. Stefanov S., W. Hadjiiski, C. Sazdov. Study of the possibilities to reduce the quantity of material on PET bottles' neck-finish. International scientific conference MOTSP 2009, 10-12 june 2009, Sibenik, Croatia, p.:196-199.
- 3. Karalekas D., D. Rapti, G. Papakalitakis, E. Tsartolia. Numerical and experimental investigation of the deformational behavior of plastic containers. Packing technology and sciene, vol. 14, p.: 185-191, 2001.
- 4. Van Dijk R., J. Sterk, d. Sgorbani, F. van Keulen. Lateral deformation of plastic bottles: experiments, simulations and prevention. Packing technology and sciene, vol. 11, p.: 91-117, 1998.

КИБЕР ВОЙНАТА И МЯСТОТО НА БЪЛГАРИЯ В НЕЯ Гергина Жаблянова

Университет по библиотекознание и информационни технологии

THE PLACE OF REPUBLIC OF BULGARIA IN CYBER WAR Gergina Zhablyanova

University of Library Studies and Information Technologies

Abstract:

Not only the citizens but also the majority of government institutions and businesses conduct their activities in cyber space to reduce the cost of services and increase profits. Our lives in this "fifth domain" inevitably see our exposure to a large number of cyber threats. A large percentage of these threats are part of the cyber war currently taking place in the global Internet space. The report aims to find the place of the Republic of Bulgaria among the affected, from the everyday cyber attacks countries in Europe.

Keywords: cyber space, cyberattacks, cyber war, security.

Увод

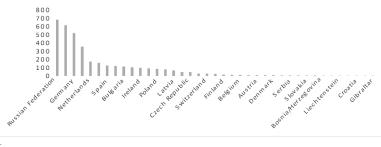
Всеки един от нас неизбежно живее, развива се, общува и работи в т. нар. кибер пространство. Съвременното ни общество се намира сред семейството, бързоразвиващите се технологично и информационно, на интернет зависимите общества. Държавата, бизнесът и гражданите също са част от това кибер пространството. В голяма степен те разчитат на надеждното функциониране на информационните системи, технологиите и интернет средата. Ежедневните ни дейности са обвързани с използването на устройства за връзка с интернет, което може да се определи като тенденциозно нарастваща зависимост. Но тази зависимост крие и огромен брой кибер заплахи и рискове, който постоянно се усъвършенстват и развиват и може да се каже, че вече са част от т. нар. кибер война. Превенцията срещу различните кибер заплахи и рискове изисква задълбочени познания и анализи на начините за тяхното създаване и разпространение, за да може успешно да се предотвратят подобен вид закононарушения. Глобализационите процеси и увеличаването на интернет зависимостта на гражданите дава възможност за използването на интернет и компютърните мрежи като платформа за извършване на престъпления, дори за водене на т. нар. кибер войни. Бързите темпове на разгръщане на кибер войната изисква тясно сътрудничество между държавния и частния сектор, за да се очертаят ясни граници за борба с този нов вид престъпления.

Средства за осъществяване на кибер войната.

"Петият домейн", в който живеем и се развиваме можем да определим като среда, в която с помощта на информационни системи и физическа инфраструктура се осъществява комуникация и обмен на различни информационни съобщения. В по-тесен смисъл може да

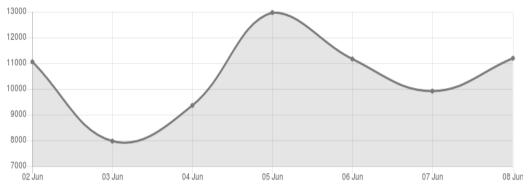
се говори за връзката между отделните потребители чрез използването на компютър, телефон, таблет и др. без оглед на тяхното географско местоположение. Към настоящият момент можем да говорим за повече от 3,5 милиарда граждани, или повече от 40% от населението на земята, които обменят информация, идеи, услуги, бизнес решения и приятелство чрез социалните мрежи.[3] Потребителите извършват голяма част от основните си ежедневни функции в информационна среда, което може да се определи като тенденциозно нарастваща зависимост от високите технологии и интернет. Но заплахите и рисковете в тази информационна среда постоянно се усъвършенстват и развиват. В България близо 60% от домакинствата и над 90% от предприятията имат достъп до Интернет [5] това дава нови перспективи пред бизнеса и държавната администрация, за повишаване на ефективността на предлаганите услуги и за повишаване на печалбите, но от друга страна предоставя и нови възможности за мащабно и злонамерено използване от различни терористични групи или за чуждестранно разузнаване.

В литературата се срещат различни определения за кибер война, но едно от може би най-популярните е това, което дава Ричард А. Кларк ("Кибервойна", 2010). "Кибервойна – това е действие на една държава по проникване в компютрите или мрежите на друга държава за постигане на цели, водещи до загуби или разрушения". Средствата, които се използват за осъществяването на кибер войната се явяват заплаха както за гражданите така и за функционирането на науката, образованието и целия държавен сектор. Тези средства нямат национални, културни или юридически граници. Ето защо тяхното ясно идентифициране е сложен процес, които се усложнява от трудностите при определяне на източника на въздействие, целите и мотивите и бързото ескалиране на самата заплаха. Тяхното въздействие най-често е насочено срешу критични инфраструктури за държавата и обществото, тъй като последиците там от успешна атака ще бъдат най-големи – финансови, а понякога и човешки. Част от тези средства, които са част от кибер войната могат да бъдат: анонимността в кибер пространството, трудности при проследяването на автора на дадена кибер атака, използването на т. нар. "боен софтуер" (Kalchev, 2016), кибер шпионажът и различните технологии, които се използват за реализацията на дадена кибер атака. За България като официален член на семействата на НАТО и ЕС може да се очаква, че ще бъде обект на кибер атаки. Действията предприети в началото на 2009 г., с решение на Министерския съвет на Република България, е създаването на длъжността Национален координатор по киберсигурност, както и през 2016 г. на държавно ниво беше изготвена Национална стратегия за киберсигурност - "Киберустойчива България 2020", което води до подобряване на международното сътрудничество с цел намаляване на рисковете за България, както от чуждестранни атаки срещу критичната инфраструктура, така и от атаки, инициирани на територията на страната. Според проучване на CISO (Chief Information Security Officers) всеки ден над 1 милион души по цял свят са жертва на кибер престъпления, като България не е изключение. Според доклад от компанията Акатаі [1] за общата картина на сигурността на облака и на заплахите в него е направена Световна класация на източниците на заплаха, в която България заема 10-то място в Европа от изследвани 45 държави. Това показва, че независимо от големината си България е подложена на почти ежедневни кибер атаки.



Фигура 1. Световна класация на източниците на заплаха

Още един пример показан на фигура 2, демонстрира, че България е подложена на ежедневни кибер атаки.



Фигура 2. Мрежови атаки срещу България в периода 02 - 08 март[2]

От графиката ясно личи, че устройства намиращи се на територията на България и имащи връзка към интернет са ежедневно атакувани и броя на кибер атаките е сравнително висок. Това ни дава ясна представа, че трябва сериозно да се помисли за сигурността на всички устройства, имащи достъп до интернет.

Ако погледнем сайтът на Главна дирекция борба с организираната престъпност [4] ще открием съобщение за новия криптовирус известен под имената WannaCrypt, WannaCry, WanaCryptOr, WCrypt, WCRY.[6] По типа си на разпространение е от типа на компютърните червей, но по изпълнение се базира на двата криптографски алгоритъма AES и RSA, за да криптира файловете на заразените машини. След заразяването на дадена машина с този вирус и след като криптирането завърши на екрана се появява следното съобщение:



Фигура 3. Съобщение на заразена машина с вируса WannaCry [4]

Един интересен аспект на този вариант на криптовирусите е, че съобщението за откуп всъщност е изпълним, а не изображение или текстов файл. Използването на криптографските алгоритми AES and RSA предполага и използването на ключ за

декриптиране на вече криптирани файлове. В случая на WannaCry, след заплащането на исканата сума за декриптиране на похитените файлове, ключът който се предоставя на потърпевшите не дава резултат. Установено беше, че вирусът се разпространява без желанието и намесата на легитимния потребител на компрометирания компютър чрез наскоро установена уязвимост в комуникационен протокол за връзка между сървъри по света, използващи операционната система Уиндоус.[4] Пресцентърът на МВР излезе със съобщние, че има регистрирани случай на компютри в държавната администрация, но този проблем е бил бързо разрешен. Не бяха обявени реални данни за броя на заразенте компютри. Фактът, че върусът зарази милиони компютри по целия свят трябва да бъде показателен за размерите на кибер заплахите и кибер войната, ако тези заплахи идват от едно място и са контролирани.

Заключение

Справянето с проявленията на кибер войната и осигуряването на сигурност се оказва сериозно предизвикателство пред националните информационните системи както на държавните институции на Р България и така и на тези в частния сектор. Тъй като развитието на технологиите се движи скоростно, а спрямо тях действията от наказателна гледна точка срещу атакуващите се движат на заден ход.

Според специалисти в сферата, сред новата фронтова линия играеща роля на ново измерение на бойното пространство, противникът в тази сфера се стреми да придобие контрол и да управлява високо технологичните системи или техните елементи, включително и такива с военно предназначение. Някои от кибер атаките срещу някои от информационните системи може да доведе до сериозни поражения, да наруши управлението и така да застраши сигурността, не само на отделни инфраструктури или граждани, но и на цели държави.

В този ред на мисли много страни, организации и институции са принудени да предприемат конкретни мерки за повишаване на информационната си сигурност, като за целта се въвеждат законодателни промени, увеличават се изискванията при осигуряване на достъп и се изграждат специализирани органи за противодействие на кибер заплахите.

Литература

- [1]https://www.akamai.com/us/en/solutions/intelligent-platform/visualizing-akamai/real-time-web-monitor.jsp, (15.05.2017)
- [2] https://cybermap.kaspersky.com/stats/, (05.05.2017)
- [3] http://www.internetlivestats.com/internet-users/, (05.05.2017)
- [4] http://www.gdbop.bg/bg/news/view/vnimanie-nov-kriptovirus-iskaplache-wannacry, (03.05.2017)
- [5] National Cyber Security Strategy CYBER RESILIENT BULGARIA 2020, http://www.cyberbg.eu/ (15.05.2017)
- [6] https://gist.github.com/rain-1/989428fa5504f378b993ee6efbc0b168, (17.05.2017)
- [7] http://cio.bg/8080 kibervojna novi aspekti na voennata teoriya, (15.05.2017)

ЕЛЕКТРОСТАТИЧНО ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ДВЕ ПРОВОДЯЩИ СФЕРИ С РАВНИ РАДИУСИ И ТОЧКОВ ЗАРЯД ВЪРХУ ПЕНТРАЛНАТА ИМ ОТСЕЧКА

Димитър Дойчев^а, Стефан Божков^ь*, Йордан Епитропов^а, Кирил Коликов^а

^аПловдивски Университет "Паисий Хилендарски" ^bУниверситет по Хранителни Технологии – Пловдив

ELECTROSTATIC INTERACTION BETWEEN TWO CONDUCTING SPHERES WITH EQUAL RADII AND A POINT CHARGE ON THEIR CENTERLINE

Dimitar Doichev^a, Stefan Bozhkov^{b*}, Yordan Epitropov^a, Kiril Kolikov^a

^aPlovdiv University "Paisii Hilendarski", Plovdiv, Bulgaria

^bUniversity of Food Technologies – Plovdiv, Bulgaria

Abstract

In this work we solve a particular case of the three body problem in the electrostatics. Let two conducting spheres of equal radii and arbitrary electric charges Q_1 and Q_2 and one point charge q lying on the line through the centers of the two spheres. We determinate the electrostatic force of interaction between the spheres and the point charge, using the image charges method and the exact analytical formulas found by us for the electrostatic force of interaction between two spheres.

Keywords: three body problem in the electrostatics; electrostatic force of interaction; Coulomb's law; method of image charges.

§1. Въведение.

Тричастичната задача за тела, които си взаимодействат електростатично в тримерно пространство, е стар класически проблем и е едно от най-големите предизвикателства в математическата физика. Решението на задачата в общия случай, при произволни начални условия за телата, не е намерено и до днес. Това налага търсенето на нови стратегии, изискващи качествено нови подходи.

Ние получаваме точно аналитично решение на тази задача в частен случай при относително прости начални условия — именно, когато две от телата са сфери с равни радиуси, но с произволни заряди, а третото тяло е точков заряд, лежащ на централата на двете сфери. Съществено новото в нашия подход са изведените от нас (Kolikov *et. al.*, 2012) точни аналитични формули за силата на електростатичното взаимодействие между две сфери при произволни начални условия.

Нека q е точков заряд, а S_1 и S_2 са две незаземени наелектризирани проводящи сфери, съответно, със заряди Q_1 , Q_2 и равни радиуси r.

В резултат на електростатичното взаимодействие между сферите и точковия заряд по

повърхнините на S_1 и S_2 се появяват индуцирани заряди съответно \tilde{Q}_1 и \tilde{Q}_2 , които са свързани помежду си. Тогава по повърхнините на сферите остават равномерно разпределени заряди \overline{Q}_1 и \overline{Q}_2 , като от закона за съхранение на електричния заряд са в сила равенствата

$$\overline{Q}_1 = Q_1 - \tilde{Q}_1$$
 и $\overline{Q}_2 = Q_2 - \tilde{Q}_2$

Ако q лежи върху правата O_1O_2 , то формално можем да приемем, че \tilde{Q}_1 и \tilde{Q}_2 са разположени върху същата права, а \overline{Q}_1 и \overline{Q}_2 са съсредоточени в центровете O_1 и O_2 на сферите.

§2. Електростатично взаимодействие между две заредени проводящи сфери

Нека S_1 и S_2 са две незаземени наелектризирани проводящи сфери, съответно, със заряди Q_1 , Q_2 и равни радиуси r. Ако R е разстоянието между центровете им O_1 , O_2 , то в (Kolikov et.~al.~2012) полагаме $\delta = r/R$ и $k = Q_2/Q_1$ и за j = 0,1,2,... въвеждаме означенията

$$\begin{split} C_j = & \frac{\left(1 + \sqrt{1 - (2\delta)^2}\right)^{j+1} - \left(1 - \sqrt{1 - (2\delta)^2}\right)^{j+1}}{2^{j+1}\sqrt{1 - (2\delta)^2}} \;, \\ X = & \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta^{2m}}{C_{2m}} \;, \quad Y = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\delta^{2m-1}}{C_{2m-1}} \;, \text{a} \;\; \hat{Q}_1 = Q_1 \frac{1 + X + k \; Y}{\left(1 + X\right)^2 - Y^2} \;, \;\; \hat{Q}_2 = Q_2 \frac{1 + X + k^{-1} \; Y}{\left(1 + X\right)^2 - Y^2} \;. \end{split}$$

При i=1,2 и j=0,1,2,... полагаме още $Q_{i,j}=\left(-1\right)^{j}\frac{\delta^{j}}{C_{i}}\widehat{Q}_{i}$.

Тогава получаваме разстоянията на зарядите образи до центровете на сферите S_1 и S_2

$$D_{1,j} = D_{2,j} = \delta^2 R \frac{C_{j-1}}{C_j}.$$

Ако всички заряди образи, намиращи се в S_1 , и разстоянията им до центъра O_1 означим съответно с Q_j' и D_j' , а намиращите се в S_2 и разстоянията им до O_2 – съответно с Q_j'' и D_j'' , то съгласно закона на Кулон, за големината F на проекцията на силата на взаимодействие върху O_1O_2 , действаща на тези две сфери, получаваме

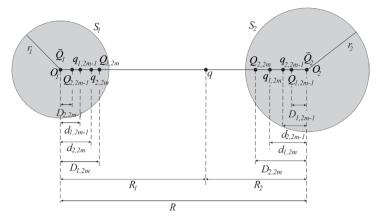
$$F_{\mathrm{1,2}} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_j' Q_i''}{\left(R - D_j' - D_i''\right)^2} \,. \label{eq:F12}$$

§3. Електростатично взаимодействие между две заредени проводящи сфери и точков заряд намиращ се на централата между двете сфери

Нека q е точков заряд, лежащ между центровете O_1 и O_2 на сферите S_1 и S_2 с равни радиуси r. Ако R_1 е разстоянието от q до O_1 , а R_2 – разстоянието от q до O_2 , то разстоянието между O_1 и O_2 е $R=R_1+R_2$.

Означаваме $\delta=r/R$ и $\lambda_i=R/R_i$ (i=1,2). Ако $d_{i,1}$ е разстоянието от центъра O_i до заряда образ $q_{i,1}$, породен от заряда q в сферата S_i , то (Budak et.~al., 1988)

$$d_{i,1} = \frac{r^2}{R_i} = \delta^2 R \frac{R}{R_i} = \delta^2 R \lambda_i.$$



Фиг. 1. Електростатично взаимодействие между две проводящи сфери и точков заряд разположен на централната им отсечка

Зарядите $q_{i,1}$ индуцират редица образи $q_{i,j}$ (i=1,2; j=1,2,3,...) в двете сфери. Ако $d_{i,j}$ са разстоянията между зарядите образи $q_{i,j}$ и центровете на сферите, в които те лежат, то е в сила

(1)
$$d_{i,n} = \frac{r^2}{R - d_{i,n-1}} = \frac{r^2}{R \left(1 - \frac{d_{i,n-1}}{R}\right)}.$$

От (1) получаваме $d_{i,2} = r^2 / (R - d_{i,1}) = r^2 / (R - \delta^2 (R^2 / R_i))$.

Нека

(2)
$$d'_{i,1} = \frac{d_{i,1}}{R} = \frac{\delta^2 R}{R_i} = \delta^2 \lambda_i, \quad d'_{i,n} = \frac{d_{i,n}}{R} = \frac{\delta^2}{1 - d'_{i,n-1}}, \quad n = 2, 3, 4, \dots$$

Да положим

(3)
$$d'_{i,n} = \frac{a_{i,n}(\delta^2)}{b_{i,n}(\delta^2)}, \ n = 2, 3, 4, ...,$$

където $a_{i,n}=a_{i,n}\left(\delta^2\right)$ и $b_{i,n}=b_{i,n}\left(\delta^2\right)$ са полиноми на δ^2 . Тогава

$$d'_{i,n} = \frac{\delta^2}{1 - d'_{i,n-1}} = \frac{\delta^2}{1 - \frac{a_{i,n-1}}{b_{i,n-1}}} = \frac{\delta^2 b_{i,n-1}}{b_{i,n-1} - a_{i,n-1}}.$$

Оттук и от (3) получаваме системата

(4)
$$\begin{vmatrix} a_{i,n} = \delta^2 b_{i,n-1} \\ b_{i,n} = b_{i,n-1} - a_{i,n-1} \end{vmatrix},$$

откъдето следва

(5)
$$b_{i,n+1} - b_{i,n} + \delta^2 b_{i,n-1} = 0.$$

Уравнението (5) е рекурентно хомогенно и съгласно (Кючуков и др., 1995) има характеристично уравнение

(6)
$$y^2 - y + \delta^2 = 0.$$

Понеже R>2r , то $\delta=r/R<1/2$, т.е. $\delta^2<1/4$. Тогава уравнението (6) има два различни

реални корена $y_1 = \frac{1+\sqrt{1-4\delta^2}}{2}$ и $y_1 = \frac{1-\sqrt{1-4\delta^2}}{2}$. Следователно решението на (5) съгласно (Кючуков и др., 1995) е

(7)
$$b_{i,n} = c_{i,1} y_1^n + c_{i,2} y_2^n, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

От (2) и (3) следва $d'_{i,1}=a_{i,1}\big/b_{i,1}=\lambda_i\delta^2$ и $a_{i,1}=\lambda_i\delta^2$, $b_{i,1}=1$. Тогава от (4) получаваме $b_{i,2}=b_{i,1}-a_{i,1}=1-\lambda_i\delta^2$.

От (7) за $b_{i,1}$ и $b_{i,2}$ получаваме системата

(8)
$$c_{i,1} + c_{i,2} = 1 c_{i,1}y_1 + c_{i,2}y_2 = 1 - \lambda_i \delta^2.$$

Решаваме системата (8) относно $c_{i,1}$ и $c_{i,2}$ и като вземем предвид, че y_1 и y_2 са корени на уравнението (6), получаваме

(9)
$$c_{i,1} = \frac{(\lambda_i y_2 - 1) y_1}{y_2 - y_1} \qquad c_{i,2} = \frac{(1 - \lambda_i y_1) y_2}{y_2 - y_1}.$$

От $d_{i,n}' = \frac{\delta^2 b_{i,n-1}}{b_{i,n-1} - a_{i,n-1}}$ и (4) следва, че $d_{i,n}' = \delta^2 \frac{b_{i,n-1}}{b_{i,n}}$. Тогава

(10)
$$d_{i,n} = \delta^2 R \frac{b_{i,n-1}}{b_{i,n}}.$$

Оттук и от (7)

(11)
$$d_{i,n} = \delta^2 R \frac{c_{i,1} y_1^{n-1} + c_{i,2} y_2^{n-1}}{c_{i,1} y_1^n + c_{i,2} y_2^n}.$$

Тъй като $\lambda_i = R/R_i$, то от (9) и (11) следва

$$d_{i,n} = \delta^2 R \frac{(Ry_2 - R_i) y_1^n - (Ry_1 - R_i) y_2^n}{(Ry_2 - R_i) y_1^{n+1} - (Ry_1 - R_i) y_2^{n+1}}.$$

Като имаме предвид и че y_1 и y_2 са корени на уравнението (6), получаваме

$$d_{i,n} = \delta^{2} R \frac{\delta^{2} R y_{2}^{n-1} \left(\left(\frac{y_{1}}{y_{2}} \right)^{n-1} - 1 \right) - R_{i} y_{2}^{n} \left(\left(\frac{y_{1}}{y_{2}} \right)^{n} - 1 \right)}{\delta^{2} R y_{2}^{n} \left(\left(\frac{y_{1}}{y_{2}} \right)^{n} - 1 \right) - R_{i} y_{2}^{n+1} \left(\left(\frac{y_{1}}{y_{2}} \right)^{n+1} - 1 \right)}.$$

От (6) получаваме $\frac{y_1}{y_2} = \frac{1 - 2\delta^2 + \sqrt{1 - 4\delta^2}}{2\delta^2}$ и следователно

$$d_{i,n} = \delta^2 R \frac{\delta^2 R \left[\left(\frac{1 - 2\delta^2 + \sqrt{1 - 4\delta^2}}{2\delta^2} \right)^{n-1} - 1 \right] - R_i y_2 \left[\left(\frac{1 - 2\delta^2 + \sqrt{1 - 4\delta^2}}{2\delta^2} \right)^n - 1 \right]}{\delta^2 R y_2 \left[\left(\frac{1 - 2\delta^2 + \sqrt{1 - 4\delta^2}}{2\delta^2} \right)^n - 1 \right] - R_i y_2^2 \left[\left(\frac{1 - 2\delta^2 + \sqrt{1 - 4\delta^2}}{2\delta^2} \right)^{n+1} - 1 \right]}.$$

Ще определим зарядите-образи $q_{i,j}$. Първо, в сила са рекурентните формули $q_{i,j} = -\frac{d_{1,j}}{\delta R} q_{i,j-1} = -\frac{d_{1,j}}{r} q_{i,j-1}, \quad j=1,2,3,...$ Чрез непосредствено последователно изразяване на зарядите образи $q_{i,j}$ получаваме израза

$$q_{i,j} = \frac{(-1)^{j}}{r^{j}} \left(d_{i,j} d_{i,j-1} d_{i,j-2} \dots d_{i,2} d_{i,1} \right) q.$$

Използвайки формула (10), за горния израз получаваме

$$q_{i,j} = \frac{\left(-1\right)^j}{r^j} \frac{\delta^j R}{R_i} \frac{1}{b_{i,n}} q.$$

Нека означим $q'_{2m-1}=q_{1,2m-1}$, $q'_{2m}=q_{2,2m}$, $q''_{2m-1}=q_{2,2m-1}$ и $q''_{2m}=q_{1,2m}$. По този начин с q'_{j} сме означили всички заряди образи породени от q и намиращи се в S_1 , а с q''_{j} — тези в S_2 . По същия начин можем да означим и съответните им разстояния $d_{i,n}$.

Отчитайки закона за съхранение на електричния заряд за несвързаните заряди \overline{Q}_1 и \overline{Q}_2 получаваме

$$Q_0' = \overline{Q}_1 = Q_1 \frac{1 + X + k Y}{(1 + X)^2 - Y^2} - \sum_{j=1}^{\infty} q_j' \text{ if } Q_0'' = \overline{Q}_2 = Q_2 \frac{1 + X + k^{-1} Y}{(1 + X)^2 - Y^2} - \sum_{j=1}^{\infty} q_j''.$$

Тогава съгласно принципа на суперпозицията и закона на Кулон, за големината на силата на взаимодействие F, действаща на тези две сфери и точковия заряд, получаваме

$$\begin{split} F &= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \Bigg[q \Bigg(\sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_i'}{\left(R_1 - D_i'\right)^2} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_i''}{\left(R_2 - D_i''\right)^2} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{q_i'}{\left(R_1 - d_i'\right)^2} + \sum_{i=0}^{\infty} \frac{q_i''}{\left(R_2 - d_i''\right)^2} \Bigg) + \\ &+ \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_j' Q_i''}{\left(R - D_j' - D_i''\right)^2} + \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{q_j' q_i''}{\left(R - d_j' - d_i''\right)^2} + \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{q_j' Q_i''}{\left(R - d_j' - D_i''\right)^2} + \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{Q_j' q_i''}{\left(R - d_j' - D_i''\right)^2} \Bigg] . \end{split}$$

Заключение

Получените формули за електростатично взаимодействие между две сфери с равни радиуси и с произволни заряди и точков заряд, лежащ на централата на двете сфери, имат теоретичен принос. Тенденциите от последните години показват значението на детайлното познаване на класическото поведение на такива системи в анализа на много чисто квантови проблеми. Освен това, тези точни формули дават възможност за създаване на програма за числено симулиране и потвърждаване или отхвърляне на теоретични хипотези при електростатичното взаимодействие между три тела.

Литература

- K. Kolikov, D. Ivanov, G. Krastev, Y. Epitropov, S. Bozhkov, Electrostatic interaction between two conductive spheres, J Electrostat, 70 (2012) 91-96.
- B. Budak, A. Samarskii, A. Tikhonov, A Collection of Problems in Mathematical Physics. Dover Publications, 1988.
- А. Кючуков, П. Недевски, Функционални и диференциални уравнения, Академично издателство "М. Дринов", София, 1995.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА СИСТЕМА ЗА ПРОЕКТИРАНЕ НА АКУМУЛАТИВНИ ФРЕЙМОВИ МОДЕЛИ

Теодора Панайотова, Георги Тотков, Илияна Чакърова ПУ "Паисий Хилендарски"

EXPERIMENTAL SYSTEM FOR DESIGNING ACCUMULATIVE FRAME MODELS

Teodora Panayotova, George Totkov, Iliana Chakarova PU "Paisii Hilendarski"

Abstract:

The use of frame models (emerged in the theory of artificial intelligence in 1974 as a means of knowledge representation) in education has long history nowadays. Different applications of frames have been adopted and commonly used in the field of physics, mathematics, English language, etc. targeting systematization and categorization of educational test units in the form of frame-instances. Similar experiments in e-learning (with limited application in the case of test units) necessitate the definition of 'accumulative test units' and creation of relevant software systems for their application. In this paper experiments have been performed on the basis of a new defined term 'accumulative frame model' (AFM) in a direction of implementing a system for designing and using of AFMs in e-learning.

Key words: frame model, education, accumulative frame model

1. Въведение

Фреймът е фундаментално понятие, на базата на което систематизирано се описват знания за ситуации, обекти, процеси и явления. Понятието е въведено като средство за представяне на знания в теорията на изкуствения интелект от американския учен Марвин Мински (Minsky, 1974), който предлага следната дефиниция: "Фреймът е структура от данни, предназначена за описание на стандартна (стереотипна) ситуация".

Структурата "фрейм" има име и се състои от един или повече на брой слотове. От своя страна, всеки слот има име и съдържание, което може да е от различен тип (реално или цяло число, текст и т.н.). В слотовете може да се записва и съхранява конкретно съдържание от съответния тип, вкл. и да се указва на друг, вече създаден фрейм (ако типът на слота позволява това). По този начин отделни фрейми може да се свързват един с друг с цел моделиране на конкретно знание, наподобявайки невронна мрежа.

Използването на апарата на фреймите в обучението има дълга история. Известни са техни приложения с цел систематизиране и каталогизиране на текстови учебни единици под формата на фрейми-екземпляри в традиционното обучение по физика, математика, биология, информатика, английски език и др. (Gurina et al., 2007), маркиране и анотиране на текстови пасажи в учебни материали (Panayotova et al., 2016) – т. нар. "електронни бележки", "акумулативни тестови единици" (ATE) в е-обучението (Totkov et al., 2014) и др.

В настоящата работа, на базата на въведеното понятие "акумулативен фреймов модел", изследванията за АТЕ са развити в посока на реализация на система за проектиране

и използване на акумулативни фреймови модели в е-обучението.

2. Фреймови модели в обучението

В традиционното обучение е предложена методика за представяне и изучаване на учебния материал, базирана на фрейми (т. нар. фреймови опори (Girina et al., 2005, 2007). Създадени са фреймови структури, подходящи за систематизиране на знания и решаване на задачи в редица предметни области, изучавани в средното и висшето образование – математика, информатика, физика, химия, история, английски език и др. Множеството от стандартни ситуации, сценарии, рамки, диалози и структури на всяка конкретна изучавана предметна област (ИПО) се моделира със система от фрейми.

В е-обучението, за автоматизирано генериране на тестови единици от различен тип е предложен метод, свързан с акумулиране и оценяване на отговори на въпроси от отворен тип. За целта е въведен и изучен нов тип тестова единица (ТЕ), наречена "акумулативна тестова единица" (АТЕ) (Kostadinova et al., 2011; Sokolova et al., 2007). По-късно е предложена и система от АТЕ (Тоtkov et al., 2014), подходяща за прилагане в различни ИПО с цел създаване на концептуални описания на ИПО и на тестови банки (вкл. различни по тип ТЕ (Minsky, 1974)) към тях. По същество, АТЕ може да се разглежда и като специфичен фрейм-прототип с няколко слота; първият – предназначен за условието на ТЕ, а следващите – за акумулиране на оценяван отговор. В този случай, в процес на оценяване при е-обучение, дадена АТЕ ще "произвежда" фрейми-екземпляри, които могат да се ползват за създаване на тестови БД.

При добавяне на "електронни бележки" (анотации към текстови пасажи) на учебен материал (Рапауоtova et al., 2016), последователно се маркират пасажи от текста и се анотират (създава се съдържанието на бележката). Според терминологията на фреймите в този случай се използва система от един единствен фрейм-прототип с име "Електронна бележка" с два слота: първият – предназначен за съдържанието на бележката (тип "текст") и вторият – за пасажа от текста, за който се отнася бележката (примерен тип на слота – идентификатор на учебния материал, указатели към началото и края на пасажа).

Основната идея на работата е – в случая на е-обучение, на базата на "фреймов подход", да се обединят трите подхода за:

- прилагане на фреймови опори в традиционното обучение за различни ИПО;
- проектиране на системи от ATE за дадена ИПО и включването им в процеси на е-обучение (със следващо оценяване за различни обучавани) с цел създаване на съответна тестова БД;
- маркиране и анотиране с "електронни бележки" (от различни обучавани в процеси на е-обучение) на текстови пасажи в учебни материали за дадена ИПО;

Реализация на подобна идея би съчетала преимуществата на 3-те подхода, и би имала потенциал за развитие в различни направления на е-обучението.

За целта е необходимо:

- в зависимост от ИПО да има възможност за дефиниране на системи фрейми от специален тип (наречен "акумулативен фреймов модел" (АФМ) вж. раздел 3.);
- аналогично на случая за фрейм "електронни бележки", да се осигури автоматизирано маркиране с АФМ на текстови пасажи в учебни материали (от различни обучавани в процеси на е-обучение) със следващо анотиране (при което слотове на АФМ получават стойности) и формиране на система от фрейми-екземпляри за ИПО;
- да се създадат методи и средства за разпространение на "фреймовия подход" при е-обучение в различни ИПО;

3. Акумулативни фреймови модели в Moodle

Акумулативният фреймов модел (АФМ) може да се определи като именувана фреймова структура, съставена от слотове. От своя страна, слотът е с уникално име (различно от имената на останалите слотове на АФМ), неговото съдържание е от точно определен тип. С

всяка система от $A\Phi M$ се свързва и система от елементарни и съставни типове данни (за попълване на слотовете). Примери за елементарни типове са множествата реални и цели числа, дати и периоди, текстове и изображения, файлове от различен тип и др., а за съставни — списъци/записи от други типове или $A\Phi M$.

Пример 1. АФМ "Понятие" и понятието "Бройна система"

Фр	Фрейм-прототип "Понятие"			
	Слотове			
No	Име	Тип		
1.	Понятие	текст		
2.	Определение	текст		
3.	Примери	текст		
4.	Основна процедура	текст		
5.	Видове	текст		

Фрейм-екземпляр за АФМ "Понятие"				
Слотове				
Име	Съдържание			
Понятие	Бройна система			
Определение	Крайни съвкупности от знаци и правила за записване на числа			
Примери	2-на, 10-на, древногръцка, римска			
Основна процедура	Превеждане на запис на число от една в друга бройна система.			
Видове	Непозиционни и позиционни			

Пример 2. АФМ "Историческо събитие" и събитието "Първа Световна война"

Фр	Фрейм-прототип "събитие"				
	Слотове				
No	Име	Тип			
1.	Събитие	текст			
2.	Период	дата			
3.	Място	текст			
4.	Причини	текст			
5.	Повод	текст			
6.	Участници	текст			
7.	Резултат	текст			
8	Оценка	текст			

Фрейм-екземпляр за АФМ "Историческо събитие"			
	Слотове		
Име	Съдържание		
Събитие	Първата Световна война		
Период	07.1914 – 11.1918		
Място	Европа		
Причини	комплексни		
Повод	Убийството на Франц Фердинанд		
Участници	Великобритания, Франция, Русия, Сърбия, България, Германия, Австро- Унгария, Османска империя		
Резултат	Подписване на мирни договори		
Оценка	10 милиона убити, 20 милиона ранени		

За някои приложения акумулативният фреймов модел се усложнява, като за всеки слот, освен тип на неговото съдържание, може да се наложи аташиране и на други типове (напр. синтактичен и семантичен тип). Примери за различни синтактични типове на дати са мм.дд. гггг и дд.мм.гггг, за текст – N, A N и NP (съществително, прилагателно+съществително или група на съществителното). Примери за семантични типове са лица, географски райони или местности и др.

Процедурата за маркиране с АФМ на текстови пасажи в учебни материали и формиране на система от фрейми-екземпляри за ИПО (в случая на фрейми от тип "електронни бележки") е описана в (Panayotova et al., 2016). Пак там е обоснована целесъобразността от предварително привеждане на учебните материали за е-обучение в EPUB формат (Panayotova et al., 2016), адаптивен за различни мобилни устройства.

В общия случай, маркирането на текстови пасажи в учебни материали и формирането на системи от фрейми-екземпляри за ИПО изглежда по следния начин.

Етап 1. Подготвителен

Стъпка 1. Експорт на учебните материали в електронен формат, подходящ за обработване в следващите стъпки.

Стъпка 2. Включване на експортираните материал в процес на е-обучение – например, в е-курсове, разположени в среда за е-обучение (CeO) и достъпни за конкретни групи от обучавани.

Преподавателят избира учебни материали и ги включва в процеса на е-обучение. Предполага се, че учебните материали са от ИПО и са съобразени с учебния план на лисшиплината.

Етап 2. Създаване на система АФМ за ИПО

Стъпка 3. Създаване на специфични АФМ, необходими за маркиране на съответните учебни материали.

Възможно е и ползване на АФМ, създадени във връзка с други предметни области.

Стъпка 4. Маркиране и създаване на множество от фрейми-прототипи за ИПО в процеса на е-обучение.

Освен със средства за автоматизирано маркиране, Стъпка 4 е необходимо да се съпроводи и с процедури за оценяване на дейността на обучаваните.

Ще забележим, че анотациите от определен тип към пасажи на учебен материал – резултат на е-обучение, могат да се разглеждат и като специфични метаданни към маркирания учебен материал. Спецификата на метаданните е свързана с обстоятелството, че ползваните АФМ на практика съвпадат с т. нар. "дидактични единици" в съответните ИПО. Като следствие, на по-късен етап, учебните материали могат да бъдат избирани за включване в процеси на е-обучение, в зависимост от наличието или не на подходящи дидактични единици.

Редица традиционни учебни дейности могат да се моделират на базата на въведените АФМ. За целта, моделът на фрейм-прототип трябва да се допълни с набор от АТЕ, отнасящи се до фрейма (като цяло), до отделни негови слотове (или групи от тях). Подобна система от АТЕ е необходимо да се създаде и за множествата от фрейми-екземпляри.

Особено перспективно е развитието на подобен подход в случая на дейност **четене с разбиране** (в обучението по програмиране, физика, история и др.).

Реализацията е извършена в рамките на популярната CeO Moodle. Проектирано е софтуерно разширение (plugin), което добавя нови функционални възможности в Moodle, а именно: дефиниране на AФМ и поддържане на съответна БД, електронно маркиране и анотиране на учебни материали (в EPUB формат) към е-курс (под формата на нова учебна дейност в Moodle) от всеки обучаван; мониторинг и оценка на обучаваните от преподавател (за извършваната дейност) и др.

4. Заключение

В (Тотков Г., С. Гафтанджиева, Р. Донева, 2017) се представя университетски проект, свързан с изследване на възможностите за прилагане на АФМ в обучението. В тази посока предстои проектиране на софтуерен прототип на система за създаване на типови АФМ и техни екземпляри (за различни методики, набори от дидактически единици и др.) и неговото експериментиране в различни области на обучение – информатика, програмиране, английски език, физика и др.

Благодарности

Работата е подкрепена от проект МУ17-ФФ-023 "Акумулативни фреймови модели за

извличане и агрегиране на данни за знания и процеси в обучението" към Фонд "Научни изследвания" на ПУ "Паисий Хилендарски".

Литература

Gurina R. et al. Frejmovie opori, Фреймовые опоры. NII Shkolnih tehnologii, Moscow, 2007 (in Russian).

Kostadinova Hr., G. Totkov, D. Blagoev, Avtomatizirano generirane na metadanni za uchebni obekti, 4-th National Conference Education in the Information Society, , 26-27 may 2011, Plovdiv, ARIO, pp. 44-52 (in Bulgarian).

Minsky M., A Framework for Representing Knowledge, MIT, Cambridge, 1974.

Panayotova T., G. Totkov, II. Chakarova. Accumulirane na metadanni za uchebni materiali i generirane na testovi edinici v Moodle, SUB – Smolian, Vol. II, ISSN:1314-9490, 2016, 222-232 (in Bulgarian).

Sokolova M., G. Totkov, Accumulative Question Types in e-Learning Environment, International Conference on Computer Systems and Technologies – CompSysTech'2007, IV.21-1 - IV.21-6.

Totkov G., M. Sokolova-Rajkova, Hr. Kostadinova. Testyt v e-obuchenieto, Rakursi OOD, Plovdiv, 2014, 205 pages (in Bulgarian).

Totkov G., S. Gaftandzhieva, R. Doneva. Akumulativni freymovi modeli v e-obuchenieto, Nauchni trudove na SUB – Plovdiv, V. Tehnika i tehnologii, 15-16.06.2017 (in Bulgarian) (in print).

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ХАРАКТЕРА НА ЗАВАСИМОСТИТЕ НА РЕЗУЛТАНТНИТЕ СЪПРОТИВЛЕНИЯ ОТ РАДИУСА НА ДИСКА ПРИ РЯЗАНЕ НА ХРАНИТЕЛНИ ПРОДУКТИ С ДИСКОВ НОЖ

Симеон Василев – УХТ - Пловдив Илиана Илиева – УХТ – Пловдив

INVESTIGATION OF THE CHARACTER OF RESULTANT RESISTANCE FORCES DEPENDING ON RADIUS OF THE DISC TO CUTTING FOOD PRODUCTS BY DISC KNIFE

Simeon Vasilev – UFT – Plovdiv Iliana Ilieva – UFT – Plovdiv

Abstract. Subject of the present theoretical study is the cutting process, which is one of the most common processes in the different sectors of the food industry. Cutting devices using disc knives are discussed. A study is proposed on the influence of the radius of the disc knife, on the resultant friction force, caused by the friction between the side walls of the knife and the material getting cut. An investigation of the character of these relationships between the resultant friction forces and radius of the disc has been suggested.

Keywords: resultant friction force, disc knife, food, friction, relative deviation, linearity

Въведение. Технологичните процеси за производство на храни, оказват съществено влияние върху качеството, себестойността и естетичния външен вид на продукцията в хранително-вкусовата промишленост. Важен етап от тези технологични процеси е рязането. То е механичен процес съпроводен от локално деформиране и разрушаване на хранителния продукт с помощта на режещ инструмент, притежаващ определена геометрия на режещата част. Механиката на процеса рязане в голяма степен зависи от физико-механичните свойства и структура на обработваните продукти, както и от конструктивните и геометрични параметри на режещия инструмент. Широко приложение в различни отрасли на хранителната промишленост имат режещите устройства с дисков нож или пакет (набор) дискови ножове. Техни предимства са сравнително простата им конструкция и лесна кинематика, качествена обработка на хранителните продукти вследствие прилагането на високи скорости на рязане, удобно презаточване и лесна санитарна обработка. Процесът рязане на хранителни продукти с дисков нож е обект на различни теоретични (Daurskii, 1980, 1994) и експериментални анализи (Boteva, 2016; Karpov, 1971).

В предишни изследвания (Vasilev, 2010) подробно е разгледан динамичен модел при рязане с дисков нож с попътно подаване. Ръбът на режещия инструмент е гладък и двустранно заточен. На базата на този модел са определени резултантната триеща сила и въртящият момент, като е отчетено триенето между разрязвания продукт и страничните стени на дисковия нож. За резултантната триеща сила е получен израза:

$$T_{x} = \mu \frac{Ea}{l} \left[r^{2} J_{4} - \left(r - \Delta - B \right)^{2} J_{5} + B \left(2r - 2\Delta - B \right) tg \varphi_{\delta} \right],$$

кълето

 μ - коефициент на триене между разрязвания продукт и ножа;

E - модул на еластичност на разрязвания продукт, Pa;

a - половината от ширината на ножа, m;

l - едностранна деформационна област, мерена по направление, перпендикулярно на дължината на режещия ръб, m;

r - радиус на дисковия нож, m;

B - дебелина на разрязвания продукт, m;

 Δ - височина на врязания в плота дисков нож, m;

Параметрите J_4 и J_5 се наричат съответно първа и втора съпротивителна характеристика (Ilieva, 2016) и представляват следните елиптични интеграли:

$$J_4 = \int_{\varphi_o}^{\varphi_c} \frac{\lambda \cos \varphi - 1}{\sqrt{1 + \lambda^2 - 2\lambda \cos \varphi}} d\varphi \; ; \; J_5 = \int_{\varphi_o}^{\varphi_c} \frac{\lambda \cos \varphi - 1}{\cos^2 \varphi \sqrt{1 + \lambda^2 - 2\lambda \cos \varphi}} d\varphi \; .$$

Тук $\lambda = \frac{v_p}{v_n}$ е скоростен коефициент, който представлява отношението на периферната

скорост на ножа v_p към скоростта на подаване на материала v_n , а границите на интегралите J_4 и J_5 , са определени от изразите:

$$\varphi_{\delta} = \arccos \frac{r - \Delta}{r}$$
, $\varphi_{\varepsilon} = \arccos \frac{r - \Delta - B}{r}$.

Параметрите μ , E, a и l, зависят от естеството на разрязвания продукт и са изведени експериментално. Стойностите на величините r, B, Δ и λ са обект както на теоретични, така и на експериментални изследвания.

Настоящият труд предлага изследване на влиянието на конструктивния параметър r на режещия инструмент, върху резултантната триеща сила.

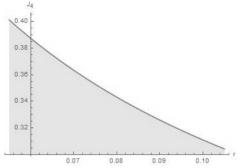
Изходни данни. Проведен е числен анализ за суровина месо, като са разгледани следните изходни данни:

- скоростен коефициент $\lambda = 10$;
- дебелина на разрязвания продукт B = 0.01 m;
- височина на врязания в плота дисков нож $\Delta = 0.001 \, m$.

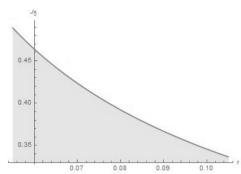
Получени резултати. Влиянието на радиуса на дисковия нож върху T_x , отчетено чрез стойностите на J_4 и J_5 за различни стойности на r са изложени в таблица 1 и на фигури 1, 2 и 3.

таблица 1. Стойности на резултантни съпротивления при различни стойности на радиуса на лисковия нож r

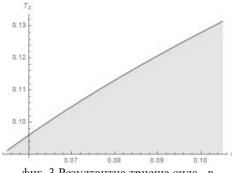
		диековии	1101111		
r, m	0,055	0,065	0,075	0,085	0,095
${J}_{\scriptscriptstyle 4}$	0,4011	0,3747	0,3528	0,3342	0,3183
J_{5}	0,4891	0,4424	0,407	0,3788	0,3558
T_x , N	0,0912	0,1005	0,1091	0,117	0,1244



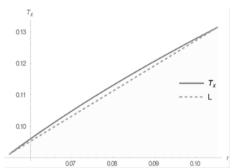
фиг. 1 Първа съпротивителна характеристика, в зависимост от *r*



фиг. 2 Втора съпротивителна характеристика, в зависимост от *r*



фиг. 3 Резултантна триеща сила, в зависимост от r



фиг. 4 Отклонение от линейност на резултантната триеща сила, в зависимост от *r*

Направена е количествена оценка на относителното отклонение от линейност на разглежданите резултантни зависимости $J_4,\,J_5$ и $T_{\rm v}$, от радиуса на дисковия нож r .

Количествена оценка на степента на това *относително отклонение от линейност* δ се определя от условията:

- при $\delta \le 5\%$ функцията се приема за линейна;
- при $\delta > 5\%$ функцията не може да се приеме за линейна.

Прекарва се права L през точките явяващи се начало и край на графиката на $T_x = T_x(r)$ в интервала от стойности, за който $r \in [0.055, 0.105]$ (фиг.4).

Разглеждания интервал се дели на 11 подинтервала със стъпка 0.005. Генерира се код, който пресмята координатите на T_x и L, във всяка деляща точка на зададените подинтервали, а също така и евклидовото разстояние между съответните точки от графиките на силовата характеристика T_x и правата L. Получени са следните данни:

$$\delta_{T_x}\% = \frac{d_{\text{max}}}{\max T_x(r)} 100 = \frac{0.00180004}{0.113081} 100 \approx 1.59\%$$

където d_{\max} е най-голямото разстояние между съответните точки от двете графики, $\max T_x$ е стойността на резултантната триеща сила, където е най-голямото разстояние d_{\max} и с δ_{T_x} е означено относителното отклонение от линейност на T_x .

Тъй като за относителното отклонение от линейност се получава

$$\delta_{T_x} \% \approx 1.59\% < 5\%$$

то кривата на изменение на функцията $T_{\rm x} = T_{\rm x}(r)$ се приема за линейна.

За относителното отклонение от линейност на първа и втора съпротивителна характеристика, в зависимост от радиуса на дисковия нож са получени резултатите:

$$\delta_{J_4}\% = \frac{d_{\text{max}}}{\max J_4(r)} 100 = \frac{0.00957581}{0.352804} 100 \approx 2.71\%,$$

$$\delta_{J_5}\% = \frac{d_{\text{max}}}{\max J_5(r)} 100 = \frac{0.0210998}{0.406957} 100 \approx 5.18\%,$$

Може да се заключи, че графиките на резултантната триеща сила, както и тази на първа съпротивителна характеристика, в зависимост от радиуса на дисковия нож могат да се приемат, че имат линеен характер, докато зависимостта на втора съпротивителна характеристика, в зависимост от радиуса на дисковия нож – не може да се приеме за линейна.

Установените зависимости могат да бъдат приложени при проектиране на различни конструкции режещи устройства, динамично оразмеряване (избор на задвижване), якостни и деформационни анализи и др.

Литература

- 1. Vasilev S., Modelirane i dinamichen analiz na mehanichni protsesi i sistemi v hranitelno vkusovata promishlenost, Habilitatsionen trud, Plovdiv, 2010
- 2. Daurskii A. N.., Y. A. Machihin, Rezanie Pishtevaih materialov, Moskva, Pishtevaia promyishlenost, 1980
- 3. Daurskii A. N., Y. A. Machihin, R. I. Hamitov, Obrabotka pishtevyih produktov rezaniem, Moskva, Pishtevaia promyishlenost, 1994, str. 216
- 4. Karpov V. I., Silyi poleznyih soprotivlenii, voznikaiushie pri rezanii ryibnogo syigria, KTIRPH, Kaliningrad, 1971, str.
- 5. Boteva M., I. Mihaylov, I. Shopov (2016). Research of the effect of the velocity coefficient on the cutting force of vegetables. International scientific and practical conference "World science (The goals of the WorldScience 2016 (January 27 28, 2016, Dubai, UAE)"), 2(6), Vol. 1, 19–21 6. Ilieva I., Mehano-matematichno modelirane na procesite na riazane na hranitelni producti s diskov noj, Disertacionen trud, Plovdiv, 2016r

УСЪВЪРШЕНСТВАНЕ ОБЛАСТТА НА ИНТЕРЕС ПРИ ОПРЕДЕЛЯНЕ ШУПЛИВОСТТА НА ТИПОВ ХЛЯБ ЧРЕЗ ОБРАБОТКА НА ИЗОБРАЖЕНИЯ

Ангел М. Данев¹, Христина Андреева¹, Атанаска Босакова-Арденска¹, Лена Костадинова-Георгиева¹

¹Катедра Компютърни системи и технологии, Технически факултет, Университет по хранителни технологии, Пловдив, България

REGION OF INTEREST IMPROVEMENT BY IMAGE PROCESSING IN BROWN BREAD POROSITY EVALUATION

Angel M. Danev¹, Hristina Andreeva¹, Atanaska Bosakova-Ardenska¹, Lena Kostadinova-Georgieva¹

¹Department of Computer Systems and Technologies, Technical Faculty, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria

Abstract: This paper presents a research over using of different shapes for ROI (region of interests) definition by image processing of brown bread. Two types of analyzes are made – physicochemical and computer one (through image processing) for evaluation of porosity of the middle of bread. A software product with GUI (Graphical User Interface) implemented in C# is developed for brown bread images binarization. Two types of shapes for ROI are applied – rectangular and elliptical one. A calculation of the percentage of white pixels to the total number of pixels in the images using both types of ROI is made. These values correspond with the porosity of the middle obtained by physicochemical method.

Key words: region of interest (ROI), image processing, brown bread, bread porosity, C#

Introduction

The brown bread takes an important place in the food industry. It is produced by approved standard "Bulgaria" according to which the porosity of the middle of brown bread should not be less than 65%. The main raw material for the brown bread production is wheat flour. The quality of the finished product depends on the used raw materials – wheat flour, bread yeast, iodized cooking salt, technological additives such as sugars, fats and so on [Approved Standard "BULGARIA", 2011]. For evaluating the quality of the bread the following parameters are analyzed – organoleptic, physicochemical, existence of chemical impurities and microbiological ones. In this paper a contactless and a non-destructive method for evaluating the physicochemical parameter such as the brown bread porosity of the middle is presented.

Materials

Four different brands of brown bread have been purchased from a marketplace with the aim of accomplishing the analysis. The bread is produced by approved standard "Bulgaria". For

physicochemical analysis implementation a measuring cylinder is used. It has measurement scale up to 100ml. At each measurement, the cylinder is filled with water exactly 50ml. From the middle of each slice a rectangle with size 3 by 6 cm. is cut. The taken sample is cut again to 3 equal in size pieces. Each of the pieces is creasing in the shape of a small ball. Every single ball is dropped into the measurement cylinder and the volume V_1 [cm³] is evaluated. The overall volume V of the tested sample is a sum of the volumes of all three balls. The porosity of the bread is calculated using the following formula:

$$X = \left[\frac{V - V_1}{V}\right].\,100$$

To determine the porosity of the brown bread using the modern computer systems, a special software product is developed. It is used for digital processing of images captured by camera. A special region of interest is chosen and the porosity of the middle is calculated algorithmically. For getting images a digital camera *Olimpus PEN mini E-PM1* is used. The technical characteristics of the camera are the following:

- resolution: 12.3Mp;

type of the optical sensor: Live MOS;

- processor: TruePic VI;

- image processing format: JPEG, MPO, RAW + JPEG;

- lenses: Micro Four Thirds;

- minimum focal length: 9.8 inches;

A tests of the algorithms and analyzes of the experimental data are made by using a modern computer system.

Methods

In this paper a comparison between two methods for analyzing and control of brown bread porosity is made. The physicochemical method has two significant disadvantages. On the one hand, the time needed for processing physicochemical analysis of brown bread porosity is too long, on the other hand this method is contact and brake the integrity of the sample [Andreeva H., Kostadinova-Georgieva L., Bosakova-Ardenska A., 2013]. Unlike the physicochemical method, the computer one provides an opportunity for making much faster analyzes. This method is not contact and it doesn't broke the integrity of the sample. The experimental setting shown in fig. 1 is used for capturing each slice from both sides. It is composed of following elements: 1) tripod for locking the camera in stable position; 2) lever for precise positioning the camera; 3) digital camera - *OLIMPUS PEN mini E-PMI*; 4) the analyzed slice of bread; 5) a pad with black color (it is used for unification the background color of the image).

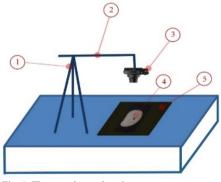


Fig. 1. The experimental setting

The captured images are loaded in the software product and a region of interest (*ROI*) is defined. A *ROI* with elliptical shape is chosen. This region of interest is cut from the image and it is saved in *bmp* format. The new image (containing the *ROI*) is loaded in to the computer program and after that it is binarized. The received binary image is processed by the Tsai algorithm. The porosity of the brown bread is calculated on that base of percentage ratio of white to total number of all pixels in the image [Andreeva H., Kostadinova-Georgieva L., Bosakova-Ardenska A., 2014].

The obtained values correspond to the porosity of the brown bread received from the physicochemical method.

Computer software for analyzing the porosity of the middle of the bread *Software implementation*

It is used the high-level programing language C# for developing the computer program [Nakov S., Kolev V., 2011]. The graphic user interface and the main screen of the program is shown on fig. 2. When the user starts the program a dialog window appears on the screen. Then

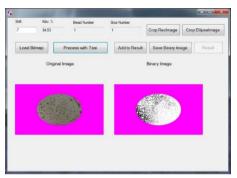


Fig. 2. The GUI of the computer program. Loaded original image and the binarized image obtained after Tsai processing.

using a dropdown menu the user can choose between two types of analyzes. The first one is called *Tsai moment preserving thresholding* [Tsai, W-H, 1985] and the second one is called *Vector median thresholding* [Andreeva H., Kostadinova-Georgieva L., Bosakova-Ardenska A., 2013]. After pressing the *Start Experiment* button the main window of the program appears. In the first step, the original image of the whole slice is loading. After pressing the *Save Cropped Image* button a new image containing only the *ROI* that we choose is saved. For the purpose of this study a ROI with elliptical shape is chosen.

Regions of interest (ROIs) definition and improvement

To determine the exact region of interest on the image have been taken into consideration the following parameters - the distance between the surface and the camera lens; the image size in pixels; the corresponding size of the captured image in centimeters. Fig. 4 illustrates example of an image used in a previous study in which a ROI with rectangular shape is used. On the other hand, fig. 3 a) shows an image with the elliptical ROI. After processing that image with the Tsai algorithm the image shown in fig 3. b) is obtained. Using an image with elliptical ROI is expected to achieve greater accuracy in obtaining the final results. The rectangular ROI contains less pixels than the elliptical ROI.



Fig. 3 a) Cropped elliptical ROI



Fig. 3 b) Binarized image after ROI



Fig. 4 Cropped rectangular Tsai processing

Results

In fig. 5 the accuracy of the methods used for evaluating the brown bread porosity of the middle is illustrated graphically. All of the data corresponding to the porosity of the middle are plotted on the graphic. Also the minimum allowable value (shown with straight line) for the brown bread porosity of the middle, according to the established "Bulgaria" standard is illustrated on the graphic. According to the examinations that have been made and the results that have been obtained it can be concluded that all of the analyzed breads meet the requirements of this standard. The values obtained after the analysis are shown in table 1.

Table 1. Results for brown bread porosity of the middle in percentages obtained using **elliptical** and **rectangular ROI** in comparison with physicochemical method

	Bread 1	Bread 2	Bread 3	Bread 4
Rectangular ROI, X _[%]	96,22	96,67	97,25	96,21
Elliptical ROI, X[%]	96,44	96,69	97,05	96,26
Physicochemical method, $X_{[\%]}$	84,90	88,20	88,70	85,00

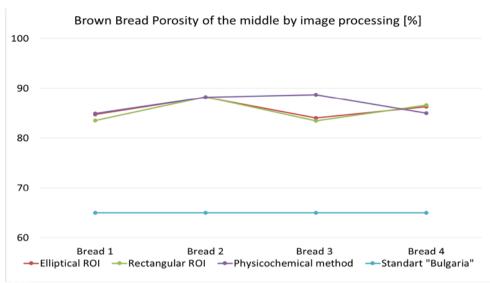


Fig. 5. Graphical representation of the results for brown bread porosity using elliptical ROI

	Table 2. Correlation analysis		
	Elliptical ROI	Rectangular ROI	Physicochemical method
Elliptical ROI	1		
Rectangular ROI	0,975	1	
Physicochemical method	0,911	0,920	1

For comparison between the two methods presented above a correlation analysis is performed. From the values obtained after correlation analysis shown in table 2 it can be made the conclusion that the correlation is very high between physicochemical method and the elliptical/rectangular ROI.

Conclusion

According to the results received from the analyzes that have been made it can be made a conclusion that the method using computer software with algorithms for digital image processing with elliptical ROI in term of evaluating the brown bread porosity of the middle can provide results close to the reference method such as physicochemical one.

References

Approved Standard "BULGARIA" - 04/2011 – Bread "Brown", Ministry of Agriculture and Food, Sofia, 2011 (in Bulgarian)

H. Andreeva, L. Kostadinova-Georgieva, A. Bosakova-Ardenska, Evaluating the porosity of bread by image processing, Food science, technology and technology (in Bulgarian), 2013, Scientific works of University of food technologies, Volume LX, ISSN 1314-7102, pp 1136-1139

S.Nakov, V.Kolev, Introduction to programing with C# (in bulgarian), Veliko Turnovo, 2011, ISBN: 978-954-400-527-6, pp. 23 – 25

H. Andreeva, A. Bosakova-Ardenska, L. Kostadinova-Georgieva, Comparison of two methods for automatic image binarization, Scientific conference "Computer science and technologies", Varna, 2014, ISSN 1312-3335, pp 138-143

Tsai, W-H, Moment-Preserving Thresholding: A New Approach, in CVGIP, 1985, vol.29, pp 377-393

МЕТОДИ ЗА ОПРЕДЕЛЯНЕ ПОКАЗАТЕЛИТЕ НА КАЧЕСТВОТО НА ХЛЯБ И ХЛЕБНИ ИЗДЕЛИЯ

Христина Андреева¹

¹Катедра Компютърни системи и технологии, Технически факултет, Университет по хранителни технологии, Пловдив, България

METHODS FOR DETERMINING INDICATORS OF BREAD AND BREAD PRODUCTS

Hristina Andreeva¹

¹Department of Computer Systems and Technology, Technical Faculty, University of Food Technologies, Plovdiv, Bulgaria

Abstract: By increasing the expectations and demands of consumers on the quality of bread and confectionery products, the process of searching for methods of objective evaluation of the quality of these basic food products is increased. In this paper different methods for evaluating the basic indicators of bread and confectionery products quality are presented.

Key words: image processing, bread, bread products, porosity

Въвеление

Хлябът е основен хранителен продукт за човека и в течение на времето неговото потребление се увеличава. Хранителната пълноценност на хляба и хлебните изделия се определя от тяхната калорииност, усвояемост и качество на съдържащите се в тях суровини. Променят се и очакванията, и изискванията на потребителите към качеството на консумираните продукти. За получаване на добър хляб е необходимо да се спазват точно рецептурата и режимите на всички технологични процеси. Всяка една промяна в гореспоменатите условия води до съществена промяна в качеството на готовите изделия.

От консуматорска гледна точка качеството на хлебни и сладкарски изделия се определя най-вече на базата на различни органолептични показатели: общ външен вид, форма, цвят на горна и долна кора, цвят на средина, шупливост, разпределение на шуплите в цялостния обем на хляба, вкус и аромат. Може също така да бъдат определени масата, обема, дебелина на кората, специфичния обем и формоустойчивостта на готовото изделие. Критериите, на които трябва да отговарят готовите изделия са заложени в стандарти [Утвърден стандарт "България", 2011]. За контрола на параметрите се използват физикохимични и органолептични методи за оценка на показателите на качеството на готовия продукт [БДС 2684-79]. При провеждане на анализа се разрушава изследваната проба и е необходимо време, за да се получи резултат. Анализът на крайния продукт е субективен, защото в преобладаващите случаи се извършва от човек. Това налага необходимост от разработването на нови методи и технологии за анализ на храни.

За определяне на шупливостта на хляба могат да се използват различни методи: инструментални, оптични, електрически, фотографски, ренгенови, инфрачервени и

спектрометрични методи [Pallav P., 2009; Garcia-Alvarez J, 2005; Gan T. H, 2006; Alava J. M, 2007].

Методи за определяне състоянието на хляб

Инструментални методи

Едно от най-важните хлебопекарни свойства на брашното е неговата сила и тя може да бъде определена по реологичните свойства на тестото. В България съществат няколко метода за определяне на тези свойства: чрез разстилане на тестено топче от брашно и вода, с валориграф, с екстензограф на Брабиндер, с алвеограф на Шопен, чрез пенетриране на тесто и с фаринограф на Брабиндер [Zlateva, D.,2011].

Реологичните свойства на тестото са важни за качеството на продуктите [Arpita M.,2008] и са свързани със специфичния обем и текстурните характеристики на хлебните изделия.

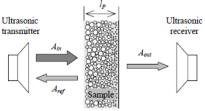
Хранителните влакнини (фибри) са обща и важна съставка на едно ново поколение от здравословни хранителни продукти търсени все повече от клиентите. Диетичните фибри оказват влияние върху реологичните свойства на тестото и органолептичните показатели на готовия продукт. Изследван е ефекта на някои пречистени диетични фибри от различен произход (грах, какао, кафе, пшеница и микрокристална целулоза) върху реологичните свойства на тесто от пшенично брашно и качеството на готовите хлябове. Изследването на реологичното поведение на тестото се извършва с помощта на фаринограф-консистограф и алвеограф. За определяне на влиянието на вложените фибри в хляба е направена сензорна оценка [Jefferson, D.R., 2007].

От физико-механична гледна точка, хлябът има структура с висока шупливост. Обективната оценка на структурните параметри на продукти съставени от брашно - хляб и бисквити, се базира на използване на органолептична оценка на готовия продукт [Arpita M., 2008; Scanlon, M. G., 2001; Giannou, V., 2003]. Шупливостта е един от най-важните показатели на качеството на хлебни и сладкарски продукти [Razmi-Rad E., 2007; Caballero P. A., 2007; Ribotta P., 2007; Zhang J., 2006].

Крайната структура на средината на хляба е важна при избора на хлебни продукти и оказва влияние върху възприятието на потребителите за качеството на хляба [Arpita M.,2008].

Акустични методи

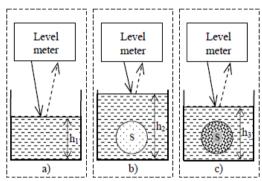
Акустичните методи за измерване могат да бъдат директни или индиректни. За определяне на шупливостта на продукти, могат да се използват както директни [Alava J. M., 2007; . Prakash M. N. K., 2003; . Juodeikienė G., 2004; Povey M. J. W., 1998], така и индиректни [Elmehdi H. M., 2003; Gan T. H., 2006; Pallav P., 2009] ултразвукови методи. Методът на директно измерване (фиг. 1) се базира на промяната на параметрите на ултразвуковия сигнал преди да влезе и след като е проникнал в порестия продукт [Povey M. J. W., 1998]. Шупливостта се определя чрез анализ на съотношението на тези сигнали. Ако шупливостта на продукта е висока и порите са доста големи, тогава промените в параметрите на ултразвуковия сигнали са по-малки и трудно могат да се измерват. За сравняване на оценките за продукта, дебелината на пробите трябва да бъде еднаква.



Фиг. 1. Оценка на шупливостта на хляб с директен ултразвуков метод за измерване

Директни акустични методи за определяне шупливост на материали могат успешно да се прилагат при проектирането на автоматизирани системи за управление, защото тези методи са бързи и предоставят много информация за материала. По-ниските ултразвукови честоти са по-подходящи, при прилагането на тези методи, тъй като затихването на тези честоти е по-слабо в хляба. Прекият метод за акустично измерване е безразрушителен и успешно може да се използва за он-лайн контрол на процеса за изследване на структурните показатели и качеството на хлебни изделия. Този метод се препоръчва както за лабораторни, така и за промишлени приложения.

Методите за косвено измерване [Gan T. H., 2006; Garcia-Alvarez J., 2005; Juodeikienė G., 2004] се основават на възможността порестия материал да усвоява течност. Пробата се потапя в измервателния съд. Постепенно течността започва да измества въздуха от порите. Степента на тази промяна зависи от шупливостта на материала. Наред с другите методи за



Фиг. 2 Етапи на процеса за оценка на шупливост с акустична ехолокация

измерване на промяната в нивото на течност може ла ce използва vлтразвуковия метол на ехолокания [Juodeikienė G., 2006]. Измервателния съд е монтиран върху твърда и солидна основа [Petrauskas A., 2007]. Електроакустичния сензор на ултразвуковата ехолокация (ultrasonic система echolocation level meter) е монтиран на еднакво разстояние над измервателния съд. По този начин разстоянието между електро-акустичното устройство и дъното на съда за измерване остава постоянно (фиг. 2).

Непреките акустични методи за определяне на шупливост може да се използват в лабораторни условия, тъй като те са по-бързи в сравнение с методите за механично измерване. Когато се използва индиректен акустичен метод за измерване на шупливост се получава допълнителна информация за дефектите на повърхността на продукта. При използване на акустични методи за оценка на шупливостта на хляб, правилната подготовка на пробите е от решаващо значение.

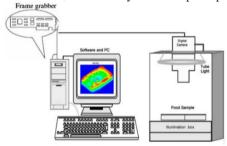
Компютърни методи

Проверката на качеството на храни и селскостопанска продукция е трудоемко. Едновременно с повишените очаквания за хранителни продукти на високи стандарти за качество и безопасност, необходимостта от точно, бързо и обективно определяне на качеството на тези характеристики в хранителните продукти продължава да расте. Въпреки това, тези операции често се извършват ръчно, което е скъпо и ненадеждно, защото човешкото решение при определянето на качествени фактори като външен вид, аромат, хранителни вещества, структура и т.н., е непоследователно, субективно и бавно. зрение (фиг. 3) осигурява една алтернатива за безразрушителна и ефективна технология за изпълнение на голяма част от горните изисквания. В описаните в литературата изследвания се подчертава потенциала на тези подходи при инспекцията и окачествяване на плодове и зеленчуци, оценка на качеството на зърното и на други хранителни продукти, като хлебни и сладкарски изделия, пица и макарони и т.н. [Babin P, 2007].

За обективно определяне на показателите на качеството на хранителни продукти се използват съвременните компютърни технологии, които предоставят големи възможности в

тази насока. Използват се вероятностни и спектрални методи, уейвлети [Georgiev A.S., 2010] и различни алгоритми и програми за обработка на първична информация и идентификация на различни показатели на качество с цел класификация [Georgiev A., 2007]. За анализ на готовото изделие най-често се използват оптични методи. Особено голямо приложение имат оптичните методи във видимата и инфрачервената област, защото в тези области бързо и лесно се определят показателите – форма, размери, цвят, наличие на дефекти и други. За целта се използват системи за машинно зрение. Те представляват камера или фотоапарат, които получават първичната информация за обекта, специално осветление, което осветява полето на зрение и компютър със съответния софтуер за обработка на получената информация.

Механичните свойства на хляба и тестените продукти силно зависят от тяхната шупливост [Scanlon, M. G., 2001]. Шуплите в средината на хляба се определят по размер, разпределение, форма и дебелина на стените между тях и до голяма степен определят органолептичните характеристики на продукта [Baardseth, P., 2000]. Изследването на структурата на средината на тестени изделия може да се извърши чрез използване на методи за получаване на изображения. За целта могат да се използват различни устройства за генериране на изображения: скенери, ССD камери и ядрено-магнитен резонанс [Gonzales-Barron, U., 2006; Lassoued, N., 2007]. След компютърна обработка и анализ на получените изображения се получава обективна оценка на визуалните характеристики.



Фиг. 3 Компоненти на система за машинно зрение

Друг важен показател на качеството на храните е структурата, характеризирана като мека, влажна, суха или ронлива. Компютърното зрение е подходящо средство за оценка на този показател. Методът е безконтактен и не разрушава изследвания продукт. Характеристики като шупливост, еднородност и цвят са много важни при анализа на структурата. Проучванията показват, че храни с подобни текстури могат да бъдат групирани, което води до възможността за прилагане на изкуствен интелект за анализ на данни за решаване на текстурни проблеми [Mohd. Zaid Abdullah, 2008].

Прилагането на цифрова обработка на изображения води до по-надеждна и обективна оценка на структурата на хлебната средина. Scanlon и Zghal [Scanlon, M. G., 2001] са разгледали геометричната свързаност и хомогенност на шуплите. За коректни резултати относно текстурни свойства на хлебната средина трябва да бъдат изучавани изображения, заснети в различни части на средината.

Изображенията на средината (Grey level image) и съответните им бинарни изображения (Binary image) при различна продължителност за печене, както и температурата в централната зона на тестото са показани на фиг. 4. Температурата е измервана с помощта на термодвойки. Структурните промени, наблюдавани в тестото (фиг. 4 A-L), показат че еволюцията на шуплите е непрекъснат процес [Perez-Nieto, A., 2010].

Baking time and core temperature	Grey level image	Binary image	Baking time and core temperature	Grey level image	Binary image
0 s T _C =29.70±0.29	A	-	300 s T _C =48.80±2.24	G	• • • •
50 s T _C =29.79±0.28	В		350 s T _C =64.85±1.62	Н	
100 s T _C =30.06±0.28	С		400 s T _C =79.12±1.13	l.	
150 s T _C =30.94±0.47			600 s T _C =91.18±0.14	1	
200 s T _c =31.36±0.64			900 s T _C =92.32±0.11	K	
250 s T _C =37.45±1.52	F		1200 s T _C =92.79±0.10	L	

Фиг. 4 Еволюция на шуплите като функция на времето на печене

Компютърен анализ на изображения се прилага за количествено определяне на характеристиките на различни видове хляб. Всеки тип хляб се характеризира чрез набор от морфологични и цветови параметри [Thiele, C., 2004; Brescia, M. A., 2007].

Изображения на структурата могат да бъдат съставени от една или повече пространствени примитиви. Могат да бъдат използвани три подхода за разпознаване на структурни характеристики на базата на обработка на изображения на продукта: статистически, структурен и спектрален [Gonzalez, R. C., 2002].

Rouille и др. [Rouille, J., 2005] оценяват средината на френски хляб, произведен с различни брашна, чрез гранулометричен метод, прилагащ математическа морфология върху изображения с нюанси на сивото. Използвани са морфологичните операции ерозия, дилатация и тяхната комбинация, отваряне и затваряне, модифициране на изображенията в зависимост от големината и интензитета на светлите и тъмните области. Методът прави възможно копютърното определяне на някои структурни характеристики, като същевременно се избягва прагова сегментация.

Заключение

Направеното литературно проучване показва, че с нарастване очакванията и изискванията на потребителите към качеството на хляба и хлебните изделия нараства и необходимостта от методи за обективна оценка на състоянието на качеството на тези основни хранителни продукти. Съществува тенденция към търсене на възможности за прилагане на методите, базирани на цифрова обработка на изображения, за оценка на качеството на хлебни изделия. Перспективността им произтича от безконтактното получаване на първична информация и възможността за обработката и получаване на решения в реално време.

Използвана литература

Утвърден стандарт "България" за хляб "Добруджа", (2011), Министерство на земеделието и храните, София

БДС 2684-79, Брашно тип 500, София

Pallav P., D. A. Hutchins, T. H Gan., (2009), Air-coupled ultrasonic evaluation of food materials, Ultrasonics, vol. 49(2), 244–253

Garcia-Alvarez J., Rodriguez J. M., Yañez Y., Turo A., Chavez J. A., Garcia M. J., Salazar J., (2005), Study of the time-dependence of the mechanical properties of doughs for flour strength evaluation, Proceedings – IEEE Ultrasonics Symposium, vol. 3, 1480–1483

Gan T. H., Pallav P., Hutchins D. A., (2006), Non-contact ultrasonic quality measurements of food products, Journal of Food Engineering, vol. 77(2), 239–247

Alava J. M., Sahi S. S., Garcia – Alvarez A., Turo A., Chavez J.A., Garcia M. J., Salazar J., (2007), Use of ultrasound for the determination of flour quality, Ultrasonics, vol. 46(3), 270–276

Zlateva, D., (2011), Health aspects of consumption of products of wholemeal flour, Хранително-вкусова промишленост, брой 8/2011, 54-57

Arpita M., Datta A. K., (2008), Bread baking - A review, Journal of Food Engineering, vol. 86(4), 465-474

Scanlon, M. G., M. C. Zghal, (2001), Bread properties and crumb structure, Food Research International, vol 34(10), 841–864

Giannou, V., Kessoglou, V., Tzia, C., (2003), Quality and safety characteristics of bread made from frozen dough. Trends in Food Science and Technology 14 (3), 99–108

Razmi-Rad E., Ghanbarzadeh B., Mousavi S. M., Emam-Djomeh Z., J. Khazaei J., (2007), Prediction of rheological properties of Iranian bread dough from chemical composition of wheat flour by using artificial neural networks, Journal of Food Engineering, vol. 81 (4), 728–734

Caballero P. A., Gomez M., Rosell C. M., (2007), Improvement of dough rheology, bread quality and bread shelf life by enzymes combination, Journal of Food Engineering, vol. 81(1), 42–53

Ribotta P., Bail A., (2007), Thermo-physical assessment of bread during Staling, LWT – Food Science and Technology, vol. 40 (5), 879–884

Zhang J., Datta A. K., (2006), Mathematical modeling of bread baking process, Journal of Food Engineering, vol. 75, 78–89

Prakash M. N. K., Ramana K. V. R., (2003), Ultrasound and its application in the food industry, Journal of Food Science and Technology, vol. 40(6), 563–570

Juodeikienė G., Bašinskienė L., (2004), Non-destructive texture analysis of cereal products, Food Research International, Amsterdam: Elsevier, vol. 37. No. 6, 603-610

Povey M. J. W., (1998), Ultrasonics of foods, Contemporary Physics,vol. 39, 467–478

Elmehdi H. M., Page J. H., Scanlon M. G., (2003), Using ultrasound to investigate the cellular structure of bread crumb, Journal of Cereal Science, vol. 38, 33–42

Gan T. H., Pallav P., Hutchins D. A., (2006), Non-contact ultrasonic quality measurements of food products, Journal of Food Engineering, vol. 77(2), 239–247

Juodeikienė G., Petrauskas A., Jakubauskienė L., Minialga V., (2006), Development of an indirect method for evaluating porous cereal product structures using acoustic echolocation, Meas. Sci. Technol, Vol. 17(2), 249–256

Petrauskas A., (2007), Evaluation of porous food products by using ultrasonic methods, Ultragarsas (Ultrasound), vol. 63(3), 20–25

Babin P, Della Valle G, Dendievel R, Lourdin D, Salvo L, (2007), Xray tomography study of the cellular structure of extruded starches and its relations with expansion phenomenon and foam mechanical properties. Carbohydr Polym 68:329–340

Georgiev A.S., L.F. Kostadinova, R.Gabrova, N. Shopov, (2010), Increasing the Rate of Operation of Automatic Quality Classifiers for Agricultural products – Software and Hardware Decisions, Acta Horticulturae, N858, 431-438

Georgiev A., L. Kostadinova, Gabrova R, (2007), Automatic Quality Classifiers of Food Products – rate of the speed problems, Proceedings of ICEST, Ohrid, Macedonia, vol.2, 803-807

Gonzales-Barron, U., F. Butler, (2006), A comparison of seven thresholding techniques with the k-means clustering algorithm for measurement of bread-crumb features by digital image analysis, Journal of Food Engineering, vol. 74, 268–278

Lassoued, N., P. Babin, G. Della Valle, Marie-Francoise Devaux, Anne-Laure Reguerre, (2007), Granulometry of bread crumb grain: Contributions of 2D and 3D image analysis at different scale, ood Research International 40.8: 1087-1097

Mohd. Zaid Abdullah, (2008), Quality Evaluation of Bakery Products, Computer vision technology for food quality evaluation, 481-522

Perez-Nieto, A., J.J. Chanona-Perez, R.R. Farrera-Rebollo, G.F. Gutierrez-Lopez, L. Alamilla-Beltran, G. Calderon-Dominguez, (2010), Image analysis of structural changes in dough during baking, LWT - Food Science and Technology 43, 535–543

Brescia, M. A., D. Sacco, A. Sgaramella, A. Pasqualone, R. Simeone, G. Peri, A. Sacco, (2007), Characterisation of different typical Italian breads by means of traditional, spectroscopic and image analyses, Food Chemistry 104, 429–438

Thiele, C., S. Grassi, M. Ganzle, (2004), Gluten hydrolysis and depolymerization during sourdough fermentation. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52, 1307–1314

Gonzalez, R. C., Woods, R. E., (2002), Digital image processing (2nd ed.). New Jersey: Prentice-Hall, 793

Rouille, J., G. Della Valle, M. F. Devaux, D. Marion, L. Dubreil, (2005), French bread loaf volume variations and digital image analysis of crumb grain changes induced by the minor components of wheatflour, Cereal Chemistry, 82, 20–27

A GENERAL ARCHITECTURE TO DEVELOP USABLE TOOLS FOR BIOMEDICAL IMAGE ANALYSIS

César Domínguez, Jónathan Heras, Eloy Mata, and Vico Pascual Department of Mathematics and Computer Science, University of La Rioja (Spain)

Abstract

Nowadays, analysing images has become a common problem in many life science fields; hence, tools that automatise or semi-automatise this task are instrumental for researchers. Since there is not a unique tool that can tackle every single aspect (acquisition, analysis, visualisation, and so on) of biomedical image processing, different programs are required; however, this might be a challenge for the researchers since they need to know how to use and combine several tools. Therefore, special-purpose software that combines several programs, and guides and helps the users is desirable. In this paper, we present a generic architecture that can be employed to create special-purpose tools combining several systems. Such an architecture has been already particularised into two tools called GelJ and AntibiogramJ.

1. Introduction

The analysis of images is instrumental in many life science fields and, in particular, in Biomedicine (Dietz, 2012). Currently, the datasets of bioimages are growing exponentially, and due to the huge size of such datasets, visual inspection and manual measurement of the images is a time-consuming task that lacks sensitivity, accuracy, objectivity and reproducibility (Cappellen, 2007). Hence, researchers need to rely on automatic or semi-automatic imaging techniques, provided by different software tools (Eliceiri, 2012).

Nowadays, most researchers and students in life sciences have some background using software tools. However, mastering the skills to analyse biomedical images might be a challenge since it requires the combination of techniques and tools coming from several fields. For instance, there is not a any tool that can handle every single aspect (acquisition, analysis, visualisation, and so on) of biomedical image processing; and, therefore, researchers need to combine them. This issue can be tackled by developing special-purpose applications that deal with concrete bioimaging problems, and that guide and help the users to solve them.

Developing good applications is almost an art (Anderson, 2010) because they must be easy-to-use and also easy-to-learn – the creation of such tools is not a simple task at all. In this paper, we present a general architecture for developing usable tools for bioimaging, see Section 2, that has been successfully applied in two projects, see Section 3.

54

¹ This work was partially supported by Ministerio de Industria, Economía y Competitividad, project MTM2014-54151-P

2. A General Architecture

The proposed architecture is depicted in Figure 1. This architecture is similar to a multitier architecture with three layers: presentation, logic, and persistence. The particularity about this architecture is that the logic layer is implemented by combining several third-party tools (S1,..., Sn in Figure 1) for image processing thanks to a bridge. Such a bridge can be defined using two different approaches. In the former, the data from one of the programs are exported into a format that can be read by other tools. In the latter, an interface is created to allow the access to the functionality of one tool from others.

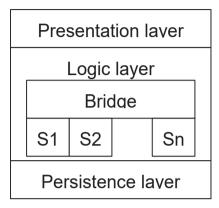


Figure 1. Proposed Architecture

Despite the fact that the GUI, the model for the database, and the logic of the application could be different for each concrete problem, this architecture provides a general framework that allows developers to reuse several fragments of code, and patterns across problems. This avoids reinventing the wheel several times and facilitates new developments.

In order to particularise the architecture for a concrete problem, many programming languages could be employed. From our point of view, Java is the best candidate for several reasons. First of all, in order to implement the persistence of the application, we can use the JavaDB library (Oracle, 2014) that provides an embedded database, avoiding the installation of databases like MySQL or Oracle. Moreover, there are several libraries for image analysis that are implemented in Java or offer wrappers that can be accessed from this language; this facilitates the implementation of the logic of the application. Finally, the development of interfaces is a common task in Java that is simplified thanks to widget toolkits like Java Swing.

3. Case Studies

In this section, we present two case studies where our architecture has been successfully applied.

3.1. GelJ

GelJ (Heras, 2015) is a Java application designed for analysing DNA fingerprint images. GelJ is a feather-weight, user-friendly, open-source and free tool that combines the simple design of free systems with instrumental features for DNA fingerprinting that are only available on commercial tools. Some of the outstanding features of GelJ are functionality for accurate lane- and band-detection, several methods for computing migration models and generating dendrograms, comparison of banding patterns from different experiments, and database support. The main window of GelJ is shown in Figure 2.



Figure 2. Screenshot of GelJ main interface

GelJ follows the architecture presented in Section 2, and in order to implement the logic to process DNA fingerprint images, we combine two systems: ImageJ (Schneider, 2012) and Weka (Hall, 2009). In particular, ImageJ provides the functionality for image processing; and, Weka features machine-learning algorithms (namely, clustering analysis) that are employed to compare DNA patterns. In order to connect ImageJ and Weka in GelJ, the data obtained thanks to ImageJ is exported into a format that can be read by Weka.

3.2. AntibiogramJ

AntibiogramJ (Alonso, 2017) is a Java program for the identification, measurement and categorisation of inhibition zones in antibiogram images captured with any device that incorporates a camera (including digital cameras and mobile phones). The main interface of AntibiogramJ is presented in Figure 3.

AntibiogramJ implements the architecture presented in Section 2, and relies on two third-party libraries widely applied in Bioinformatics: ImageJ, that provides functionality for image processing, and OpenCV (Bradski, 2015), that features several computer vision and machine-learning algorithms. The combination of those two libraries was possible thanks to the interface provided by the IJ-OpenCV library (Pascual, 2017).



Figure 3. Screenshot of the main window of AntibiogramJ

4. Conclusions and further work

In this paper, we have presented a generic architecture that can be employed to create special-purpose tools combining several systems. Such an architecture has been already particularised into two tools called GelJ and AntibiogramJ. Currently, we are working in applying the same architecture to create a tool for measuring the decolorisation of fungal isolates in dyes by combining ImageJ with the deep-learning library Keras.

References

(Alonso, 2017) A. Alonso, et al. AntibiogramJ: a Tool for Analysing Images from Disk Diffusion Tests. Computer Methods and Programs in Biomedicine 143:159-169. 2017.

(Anderson, 2010) J. Anderson, et al. Effective UI: The Art of Building Great User Experience in Software. O'Reilly Media. 2010.

(Bradski, 2015) A. Kaehler, and G. Bradski. Learning openCV 3. O'Reilly Media, 2015.

(Dietz, 2012) C. Dietz, et al., Integrative open-source software enables image analysis in biological sciences, Photon. Int. 3:35–38. 2012.

(Cappellen, 2007) E. Meijering, G. van Cappellen. Imaging cellular and molecular biological functions. Springer, Ch. Quantitative Biological Image Analysis, 2007, pp. 45–70.

(Hall, 2009) M. Hall, et al. The Weka Data Mining Software: An Update. SIGKDD Explorations 11(1):10–18. 2009.

(Heras, 2015) J. Heras, et al. GelJ – a tool for analyzing DNA fingerprint gel images. BMC Bioinformatics 16 (270). 2015.

(Eliceiri, 2012) K.W. Eliceiri, et al., Biological imaging software tools, Nat. Methods 9(7):697–710, 2012.

(Oracle, 2014) Oracle. JavaDB Reference Manual. Technical report. 2014. http://www.oracle.com/technetwork/java/javadb/overview/index.html.

(Pascual, 2017) C. Domínguez, J. Heras, and V. Pascual. IJ-OpenCV: Combining ImageJ and OpenCV for Processing Images in Biomedicine. Computers in Biology and Medicine 84:189-194. 2017.

(Schneider, 2012) C.A. Scheneider, et al. NIH Image to ImageJ. Nat. Methods 9(7):671-675. 2012.

ЧЕТЕНЕ С РАЗБИРАНЕ НА ПРОГРАМЕН КОД

Галя Шивачева¹, Георги Тотков² ,Росица Донева² ¹Тракийски университет – Стара Загора ²Пловдивски университет "Паисий Хилендарски"

READING PROGRAM CODE WITH UNDERSTANDING

Galya Shivacheva¹, George Totkov², Rositsa Doneva²

¹ Trakia University – Stara Zagora

²Plovdiv University "Paisii Hilendarski"

Abstract

A relation between the terms frame and programming invariant is established on the basis of the term Accumulative frame pattern (AFP). As a consequence two methods for initial training in programming are proposed and experimented. The first method ("source code reading and understanding") refers to training for analysing unknown program code by detecting programming invariants and identifying their parameters. The second method ("program design and implementation") is limited to: initial presentation of the solution as a number AFPs of programming invariants; modification (if necessary) and valuation of their parameters; implementation of a program code as a set of program frames (possibly modified) of the respective AFP; testing and correction. As a conclusion some other prospective directions and possibilities for using AFP are also commented, including the creation of a Virtual Laboratory for Training in Programming.

Keywords: training in programming, reading and understanding, knowledge representation by frames, virtual laboratory

1. Увол

Фреймът се използва за представяне на минималната структурирана информация, която дефинира еднотипни явления, събития, ситуации или процеси (Korzh, 2016). Понятието "фрейм" е въведено в изкуствения интелект от М. Мински (Minsky M., 1974) като средство за представяне на знания. Под формата на т. нар. "фреймови опори" успешно е ползвано в обучението по математика, физика, химия, история, английски език и др. (Gurina et al. 2007). В случая на обучение за придобиване на умения и стил по програмиране, фреймови модели са предложени в (Somova et al., 2014) под името "инварианти" (пасажи от програмен код, които с малки неструктурни промени се срещат в решенията на задачи за програмиране).

На базата на понятието "акумулативен фреймов модел" – $A\Phi M$ (Panayotova et al., 2017), в работата е направена връзка между понятията "инвариант в програмирането" и "фрейм", предложени и експериментирани са методики, подходящи за провеждане на начално

обучение по програмиране.

2. Фреймови модели в обучението по програмиране

Инвариантите в програмен текст могат да се разглеждат като относително

самостоятелни, логически обособени единици, които се отличават с възможността за многократно използване в различни ситуации. Същото се отнася и за АФМ, който може да се представи като именована фреймова структура, съставена от слотове. От своя страна, всеки слот е с уникално име (различно от имената на останалите слотове на АФМ) и със съдържание от точно определен тип (елементарен или съставен). Примери за елементарни типове са множествата от имена на променливи, на реалните и на целите числа, на текстове (с определена дължина), изображения, файлове от различен тип, програмен код и др., а за съставни – списъци/записи от други типове или АФМ.

Частни случаи на АФМ в обучението са "фреймовите опори" (Gurina et al., 2005; 2007), "акумулативните тестови единици" (Totkov et al., 2014) и "електронните бележки" (Panayotova et al., 2016; 2017).

Фреймите-екземпляри от Примери 1. и 2. (модели на два инварианта в програмирането), често се използват в задачи за програмиране.

Пример 1. Фрейм-екземпляр за инвариант "Размяна на стойности на две променливи"

Слот	Съдържание	
Наименование на фрейма	Размяна на стойности на две променливи х и у	
Входни аргументи	x, y, type	
Изходни аргументи	х, у	
Стойност на type (пример)	int	
Програмен код	type buf= x; x=y;y=buf;	

Пример 2. Фрейм-екземпляр за инвариант "Намиране на максимален елемент на масив"

Слот	Съдържание		
Наименование на фрейм	Намиране на максимален елемент(max) на масив (arr) с п		
	на брой елемента		
Входни аргументи	arr, type, n		
Изходни аргументи	max		
Стойност на type (пример)	int		
Програмен код	<pre>int max=arr[0];for (int i=1; i<n; i++)="" if(arr[i]="">max)max=arr[i];</n;></pre>		

На базата на AФM, в обучението по програмиране се обособяват следните групи задачи:

- А. Самостоятелно проектиране и писане на програмен код (по дадени спецификации);
- Б. Запознаване с често използвани инварианти за програмиране (спец. със съдържанието на слот "Програмен код");
- В. Проектиране на решения на задачи за програмиране под формата на словесни описания (съставени от фрейми-инварианти с конкретно съдържание на слотовете).
- Г. Анализ на непознат програмен код, откриване на инварианти (вкл. и на нови), както и на стойностите на техните параметри (съдържание на съответните слотове);
- Д. Модифициране на непознат програмен код (с промяна на съдържанието на слотовете на фрейми-инварианти и въвеждане на нови инварианти);

На практика (към момента), първоначалното обучение по програмиране се свежда до **решаване на задачи само от група А**. Последното създава определени трудности – промени в контекста (условието) или вариации в съдържанието, често затрудняват обучаваните. Причината – не са научени да анализират контекста в термините на инварианти и не умеят да приспособяват тяхното съдържание (параметри) в зависимост от конкретната ситуация.

В списъка от задачи специално ще отбележим група Б. По наше мнение, подходящо е разглеждането на група Б. да е основен предмет на лекционния курс, съпровождащ

практическото обучение.

Уменията да се решават **задачи от групи В.** – Д. са основни компетенции на програмистите, но за съжаление (поне към момента), не намират своето достойно място в обучението по програмиране.

За всяка група задачи A. — Д. могат да се въвеждат и експериментират различни "фреймови" методики за тяхното решаване. В следващия раздел се предлагат и експериментират методики за решаване на някои от посочените проблеми.

3. Проведени експерименти

Ще демонстрираме две методики в обучението за решаване на задачи от групи В. – Д., свързани с прилагане на АФМ и експериментирани във Факултета по Техника и технологии (Ямбол) със студенти от 1-ви курс в специалност "Автоматика и компютърни системи", ОКС "Бакалавър" (редовно обучение).

Условно, **първата методика** може да се определи като **"четене с разбиране на програмен код"** и се отнася до обучение по решаване на задачи от група Γ .

"Четенето с разбиране" традиционно се използва в обучението по роден и чужд език. В обучението по програмиране този подход може да се интерпретира като "разбиране на готов програмен код чрез откриване на фреймове-екземпляри на съответни инварианти за програмиране".

За провеждане на експеримента (в дисциплина "Програмиране и използване на компютри" II-ра част) са подготвени следните учебни материали:

- Таблица 1. от фрейм-инварианти с две колони (наименование на фрейма-инвариант и цвят за маркиране на пасажи с инварианта в програмен текст);
- Програмен код на C++ (решение на задача по програмиране, условието на която не е известно на студентите);
- Таблица 2. за масиви с три колони (тип, име и максимален брой елементи на масива);
- Таблица 3. за променливи с три колони (тип, име и описание на променлива).

В **Таблица 1. с фрейм-инварианти** са включени (Somova et al., 2014) деклариране на променливи, деклариране на масив, въвеждане на броят елементи на масив, въвеждане на стойности за елементи на масив, търсене на минимален елемент в масив, търсене на максимален елемент в масив, размяна на стойностите на две променливи, сортиране на масив, извеждане на стойности на променливи, извеждане на стойностите на елементите на масив.

На студентите се предлага — в програмен код на C++ да открият и маркират (със съответен цвят) фрейми-инварианти от Таблица 1., като определят съдържанието на техните слотове (спец. — на слот "Програмен код"). В Пример 3. са представени някои от тези фрейми-инварианти.

Пример 3. Фрейми-инварианти, открити в програмен код

TIPINIED C. T PENNIT IMBERITATION, CIRCUITI	упрограмен код	
Наименование на фрейм	Програмен код	
Търсене на минимален елемент	m=0; for(i=1;i <n;i++) if(a[i]<a[m])m="i;</td"></n;i++)>	
Размяна на стойности на две променливи	b=a[m]; a[m]=a[n-1];a[n-1]=b;	
Извеждане на елементите на масив	for(i=0;i < n;i++) cout << a[i] << endl;	

Успешното решаване на предложените задачи е свидетелство за умението на студентите да "четат с разбиране програмен код на съответен език за програмиране". Предложените програмни кодове са подобни на решения на задачи, за които преди това студентите сами са създавали програмни кодове. В експеримента студентите са разделени на три групи.

Задачите, програмните реализации на които са предмет на дейността "четене на програмен код с разбиране" са:

- да се намерят максималния и минимален елемент на едномерен масив, да се

- разменят техните стойности, след което да се изведат всички елементи;
- да се намери минималния елемент на едномерен масив, да се размени неговата стойност със стойността на първия елемент, след което да се изведат всички елементи;
- да се намери максималния елемент на едномерен масив, да се размени неговата стойност със стойността на последния елемент, след което да се изведат всички елементи.

Втората експериментирана методика, базирана на АФМ, е предназначена за обучение по решаване на задачи от група A., и се свежда до:

- проектиране на решението под формата на редица от фрейми-инварианти (задача от група В.);
- модифициране на съдържанието на слотовете на фреймите-инварианти (спец. на слот "Програмен код" – умение, което се предполага че е придобито от решаване на задачи от група Б.);
- реализация на програмен код ("сглобяване" на модифицираните пасажи от програмен код).
- тестване и коригиране.

Двете методики са експериментирани в курса по дисциплината "Програмиране и използване на компютри" (2-ра част). За целта, в системата за е-обучение на Тракийския университет (Стара Загора) е създадена възможност за записване от всеки студент на:

- файл с решения, съдържащи анализ на програмен код (следващи 1-та методика);
- самостоятелно написан (следвайки 2-та методика) програмен код решение на задача от група A.;
- графичен файл, съдържащ изображението на дисплея след изпълнението на представения програмен код с определен набор от входни данни.

4. Заключение

Работата е елемент от по-широко изследване на възможностите за прилагане на АФМ в обучението (Totkov et al., 2017). Определено предизвикателство в тази посока са:

- проектирането на системи от типови АФМ (за различни дисциплини, набори от дидактически единици и др.);
- изследването на алгоритми и методи за извличане и агрегиране на данни от учебни материали в процеси на е-обучение, "маркирани" с АФМ;
- създаването на софтуерни системи и БД за работа с АФМ и техни екземпляри;
- разработването на методики за използване на АФМ в е-обучението и др.

Предстояща задача е проектиране и реализация на Виртуална лаборатория по програмиране, в основата на която да е система за създаване на АФМ. Проведените и експерименти дават основания да се твърди, че функционалността на подобна Виртуална лаборатория би осигурила е-обучението по решаване на задачи от групи A.-J.

Благодарности

Работата е подкрепена от университетски проекти МУ17-ФФ-023 "Акумулативни фреймови модели за извличане и агрегиране на данни за знания и процеси в обучението" и № 2 ФТТ/30.04.2015 г. "Приложение на виртуални лаборатории във висшите училища", съответно към Фондове "Научни изследвания" на ПУ "Паисий Хилендарски" и на Тракийския университет (Стара Загора).

Литература

Gurina R. et al. Frejmovie opori, NII Shkolnih tehnologii, Moscow, 2007 (in Russian). Korzh T., Teaching Translating of Russian Literary Texts on the Basis of Frame of Genre, DOI: 10.17223/19996195/36/5, 2016 (in Russian).

- Minsky M., A Framework for Representing Knowledge, MIT, Cambridge, 1974.
- Panayotova T., G. Totkov, II. Chakarova. Accumulirane na metadanni za uchebni materiali i generirane na testovi edinici v Moodle, SUB Smolian, Vol. II, ISSN:1314-9490, 2016, 222-232 (in Bulgarian),
- Panayotova T., G. Totkov, Il. Chakarova. Eksperimentalna sistema za proektirane na akumulativni freymovi modeli, Nauchni trudove na SUB Plovdiv, Seriya V. Tehnika i tehnologii, 15-16.06.2017 (in Bulgarian) (in print).
- Somova E., Y. Enev, G. Totkov. Invariants in Learning of Programming. International scientific on-line journal "Science & Technologies", Vol. 4, No. 3, 2014 (in Bulgarian).
- Totkov G., M. Sokolova-Rajkova M., Hr. Kostadinova. Testyt v e-obuchenieto, Rakursi OOD, Plovdiv, 2014, 205 p. (in Bulgarian).
- Totkov G., S. Gaftandzhieva, R. Doneva. Akumulativni freymovi modeli v e-obuchenieto, Nauchni trudove na SUB Plovdiv, Seriya V. Tehnika i tehnologii, 15-16.06.2017 (in Bulgarian) (in print).

МОДЕЛ НА ШУМА В ТРАНСИМПЕДАНСНИТЕ УСИЛВАТЕЛИ, РЕАЛИЗИРАНИ С ОПЕРАЦИОННИ УСИЛВАТЕЛИ

Иван Рачев

ТУ-София, Филиал Пловдив, Катедра "Електроника", гр. Пловдив, бул. "Санкт Петербург"63

A NOISE MODEL IN TRANSIMPEDANCE AMPLIFIERS REALIZED BY OPERATIONAL AMPLIFIER

Ivan Rachev

TU-Sofia, Plovdiv Branch, Department of Electronics, Plovdiv, 63 Sankt Petersburg, blvd

Abstract: The paper presents an analytical model of generated noise in the transimpedance amplifiers realized with operational amplifiers (op amp). The main goal is to determine the noise power spectral density (PSD) in respect to the amplifier input in order to give conclusions and recommendations for its minimization. The proposed model is based on the assumptions that the flicker noise is neglected, the op amp gain without feedback is infinity and the polarization currents on two inputs are equal. The results of the performed analysis determine that the minimum PSD is received when the op amp non-inverting input is grounded, the feedback resistor has maximal possible value and the used op amp has inherent low noise with minimal input polarization currents.

Key words: operational amplifier, shot noise, flicker noise, thermal noise, power spectral density (PSD).

Въведение

Когато усилваните от електронните усилватели сигнали са много слаби, влиянието на шума има важно и даже решаващо значение. Такива приложения са усилвателите в оптоелектронните и комуникационните системи, в аудио техниката, в медицинската електроника, в измервателната апаратура и др. От казаното следва, че изследването на шума, както по отношение на физичната природа на неговото генериране в електронните елементи, така и по отношение на схемотехническите средства за неговото ограничаване е важна и актуална задача.

Най-често разглеждани са модели на неинвертиращи усилватели на напрежение, чиято схема е показана на фиг. 1a). При условие, че импедансите към двата входа на операционния усилвател са изравнени (чрез R), т.е.

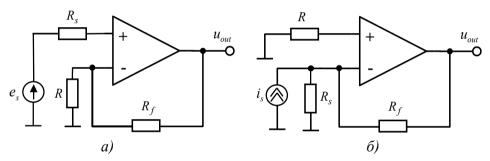
(1)
$$R_s = R.R_f / (R + R_f)$$

и че се пренебрегва фликер (1/f) шумът, то спектралната плътност на мощността на шума, приведена към неинвертиращия вход е равна на [1,2,6 и др.]

(2)
$$N_{in(+)} = N_{OA} + 8kTR_s + 4eI_{ip}R_s^2, \ V^2/Hz.$$

В последната формула (2) са използвани следните означения:

- ullet с $N_{in(+)}$ е означена общата спектрална плътност на мощността на шума на схемата, приведена към неинвериращия вход на операционния усилвател;
- с N_{OA} е означена спектралната плътност на мощността на самия операционен усилвател (ОУ), която е каталожен параметър;
- $8kTR_s$ е общата спектрална плътност на мощността на топлинния шум, генериран в резисторите при изпълнение на (1);
- $4eI_{ip}R_s^2$ е сумата на спектралните плътности на падовете на напрежение, които създават дробовите шумове на токовете на поляризация I_{ip} на двата входа на ОУ;
- $k = 1,38.10^{-23} J/K$ е постоянна на Болцман, а T е абсолютна температура в $^0 K$.



Фиг.1. Схема на неинвертиращ усилвател на напрежение с ОУ—а) и на трансимпедансен усилвател с ОУ—б).

От зависимостта (2) се вижда, че минимален шум се получава, когато се използва малошумящ ОУ (малко N_{OA}), когато токовете на поляризация I_{ip} са минимални и когато използваните в схемата резистори имат минимално съпротивление. Последното изискване е разгледано и практически показано в [3].

В трансимпедансните усилватели с ОУ (преобразувателите ток-напрежение), чиято основна схема е показана на фиг. 2δ), не е рационално да се намалява съпротивлението на използваните в схемата резистори. Това намалява коефициента на предаване (предавателния импеданс)

$$(3) A_Z = -R_f,$$

което в повечето случаи е нежелано.

Поради по-малкото приложение, описаните в литературата моделите на шума в трансимпедансните усилватели са по-малко в сравнение с усилвателите на напрежение. В [4] е предствен модел на трансимпедансен усилвате за усилване на фототока на фотодиод. Акцентът е поставен не само върху генерацията на шум, но и върху увеличаване на бързодействието на схемата фотодиод и входна верига. Последното условие има важно значение върху общия шум, както е доказано в [5]. Общи модели на шума в трансимпедансните усилватели са представени в [6] и [7]. В тези модели са разгледани еднивременно и генерацията на шума, и неговата филтрация, като са взети под внимсние

даже паразитните и монтажните реактивни елементи. Такива модели, макар и пълни (общи), затруднява да се прецени влиянието на всеки един от разгледаните фактори върху общия шум.

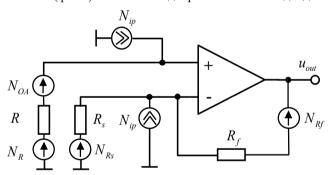
В изследването, описано в тази статия, е поставена задачата да се създаде аналитичен модел на шума в трансимпедансните усилватели, който описва само неговата генерация в схемата, а не неговата филтрация. Целта е чрез анализ на създадения модел да се направят препоръки по отношение на избора на електронни елементи и съотношението между техните номинални параметри, при които спектралната плътност на генерирания в схемата шум е минимална.

Разработване на аналитичен модел на шума

В разработения аналитичен модел на шума в трансимпедансните усилватели с ОУ са приети за верни следните предположения:

- пренебрегнат е фликер (1/f) шума, който има съществено влияние само при ниски честоти (интерес представлява само бялата съставка);
- приема се, че усилването на ОУ без обратна връзка в цялата честотна лента е много голямо ($A \to \infty$) и респ. диференциалното входно напрежение е пренебрежимо малко;
- приема се, че токовете на поляризация на двата входа са равни, т.е. пренебрегва се токът на несиметрия;
- първоначално се приема, че съпротивлението на всички резистори е произволно.

При разработването на еквивалентната схема по шума на разглеждания трансимпедансен усилвател (фиг.2) е използван добре известният подход – всеки елемент



Фиг.2. Еквивалентна схема на трансимпедансен усилвател по шума.

от схемата е заменен с идеален нешумящ елемент, последователно на който е свързан еквивалентен генератор на шумово напрежение или паралелно е свързан еквивалентен генератор на шумов ток. В схемата от фиг.2 са използвани следните означения:

- с $N_{\it OA}$ е означена спектралната плътност на мощността на шума на самия ОА във V^2/Hz , която е каталожен параметър;
- спектралните плътности на мощността на топлинния шум, генериран в резисторите, са означени както следва:

$$\begin{split} N_f &= 4kTR_f,\ V^2\big/Hz\ ,\\ N_R &= 4kTR_R,\ V^2\big/Hz\ \ \, \mathrm{M}\\ N_S &= 4kTR_S,\ V^2\big/Hz\ , \end{split}$$

• спектралните плътности на мощността на дробовия шум, генериран в резултат на протичането на токовете на поляризация, се определят по формулата на Шотки:

$$N_{in} = 2eI_{in}, A^2/Hz$$
.

Всички източници на шум са включени в различни точки на схемата и имат различно тегло във формирането на общия шум в изхода на ОУ. Привеждането към изхода и описанието на отделните съставки във V^2/Hz се осъществява със следните зависимости:

• спектрална плътност на мощността на шума на самия ОУ приведена към неговия изход:

$$N_1 = N_{OA} \cdot \left(\frac{R_S + R_f}{R_S} \right)^2;$$

• спектрална плътност на мощността на шума на R_f приведена към изхода на ОУ:

$$N_2 = 4kYR_f$$
;

• спектрална плътност на мощността на шума на R приведена към изхода на ОУ:

$$N_3 = N_R \cdot \left(\frac{R_S + R_f}{R_S}\right)^2;$$

• спектрална плътност на мощността на шума на R_s приведена към изхода на ОУ:

$$N_4 = N_S \cdot \left(\frac{R_f}{R_S}\right)^2;$$

• спектрална плътност на мощността на дробовия шум на инвертиращия вход, приведена към изхода на ОУ:

$$N_5 = N_{ip}.R_f^2$$
;

• спектрална плътност на мощността на дробовия шум на неинвертиращия вход, приведена към изхода на ОУ:

$$N_6 = N_{ip}.R^2.\left(\frac{R_S + R_f}{R_S}\right)^2.$$

Разгледаните шумове са некорелирани и спектралната плътност на изходния шум $N_{out}\,$ ще се определи чрез сумиране на спектралните плътности $\,N_1-N_6\,.$ Резултатът във $\,V^2/Hz\,$ е:

$$N_{out} = N_{OA} \cdot \left(\frac{R_S + R_f}{R_s}\right)^2 + 4kT \left[R_S \cdot \left(\frac{R_f}{R_S}\right)^2 + R_f + R \cdot \left(\frac{R_S + R_f}{R_s}\right)^2\right] + 2eI_{ip} \cdot \left[R_f^2 + R^2 \cdot \left(\frac{R_S + R_f}{R_s}\right)^2\right].$$
(4)

За получаване на спектралната плътност на мощността на входния шум в A^2/Hz , трябва (4) да се раздели на квадрата на предавателния импеданс. Като се вземе предвид (3), то след математическо преобразуване се получава

(5)
$$N_{in} = \frac{N_{OA}}{\left(R_f \| R_S\right)^2} + 4kT \cdot \left(\frac{1}{R_S} + \frac{1}{R_f} + \frac{R}{\left(R_f \| R_S\right)^2}\right) + 2eI_{ip} \cdot \left(1 + \frac{R}{\left(R_f \| R_S\right)^2}\right),$$

където с $\left(R_f \middle| R_S\right) = \frac{R_f.R_S}{R_f + R_S}$ е означено съпротивлението на паралелно свързаните резистори R_f и R_S .

Анализ на получените резултати и изводи

Математическият анализ на (5) не е сложен. Минимизацията на N_{in} може да се осъществи чрез прилагането следните три изисквания или на някои от тях:

- 1. От (5) се вижда, че минимум N_{in} съответства на R=0, т.е. на заземен неинвертиращ вход на операционния усилвател. Разбира се, това ще доведе до несиметрия в изхода, което е нежелано при работа с постоянни токове. Когато интерес представлява само променливата съставка на тока (предполага се, че след трансимпедансния усилвател е включен високочестотен филтър), то най-рационално е да се заземи неинвертиращият вход, при което шумът ще бъде минимален.
- 2. Минимум N_{in} се получава, когато съпротивлението на паралелно свързаните резистори R_S и R_f е максимално. Обикновено източникът на сигнал е известен и респ. е известно неговото вътрешно съпротивление R_S . За намаляване на шума трябва да се увеличава R_f . Увеличаването се ограничава от възможността за насищане на трансимпедансния усилвател. Поради това се препоръчва R_f да се избира максимално възможно в зависимост от конкретното приложени.
- 3. За получаване на минимум N_{in} трябва да се избира малошумящ операционен усилвател (min N_{OA}) и с минимални токове на поляризация I_{in} .

Заключение

Разработеният модел, макар и идеализиран в определена степен, дава ясна представа за генерирането на шум в трасимпедансните усилватели. Той може да бъде използван от инженери при проектиране на слаботокови схеми, а така също и в процеса на обучение на студенти.

Литература

- [1]. Соклоф С., Приложения на аналоговите интегрални схеми, С., Техника, 1990, стр. 412-436.
- [2]. Златаров В. и др., Електронни аналогови схеми и устройства, С., Техника, 1994, стр.135-140
- [3]. Ribov, B. Y., Low Noise Preamplifier Suitable for High Impedance Sources, Proc. XXV International Scientific Conference Electronics ET2016, September 12 14, 2016, Sozopol, Bulgaria, ISBN 978-1-5090-2884-9, p.p..40-43.
- [4].. Johnson M., *Photodetection and Measurement*: Maximizing Performance in Optical Systems, McGraw-Hill 2003, p.p. 60-68.
- [5]. Рачев И., Влияние на инерционността на фотоприемната верига върху отношението сигнал/шум в оптоелектронните комуникационни системи, "Електротехника и електроника", бр. 5-6, 2005, стр. 3-9.
- [6]. www.analog.com.
- [7]. www.ti.com.

e-mail: ivr@tu-plovdiv.bg

ИНЖЕНЕРЕН АНАЛИЗ НА АКСЕЛЕРОГРАМИ В СРЕДА НА МАТLAB

Мариян Жиков Гергана Моллова Михаела Кутева-Генчева Катедра "Автоматизация на инженерния труд", Университет по Архитектура, Строителство и Геодезия, бул. "Хр. Смирненски" №1, 1046 София

ENGINEERING ANALYSIS OF ACCELEROGRAMS IN MATLAB ENVIRONMENT

Mariyan Zhikov Guergana Mollova Mihaela Kouteva-Guentcheva Department of Computer-Aided Engineering, University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy, 1 Hr. Smirnenski Blvd., 1046 Sofia

Abstract: This paper demonstrates in brief the capabilities of a newly developed Matlab-based program module for engineering analysis of accelerograms. The module is developed for educational and research purposes. Definitions of major ground motion parameters of engineering interest are provided, accompanied by a brief description of the main methods for quantitative estimation of these parameters. Some capabilities of this module in Matlab environment are demonstrated by three particular examples of real processed accelerograms, selected from the ESD strong motion database. Relevant comparative graphs and tables are provided. The obtained results have shown a consistent realistic processing of the chosen accelerograms in order to derive the velocigram and seismogram from ground motion acceleration record. First results, obtained using the developed procedure for visualization of the analysed engineering parameters are also shown.

Key words: accelerograms, engineering seismology, Matlab

Въвеление

Разрастването на базите данни със записи на силни земни движение и развитието на информационните технологии за лесен и бърз достъп до голяма част от тези бази данни допринасят за удовлетворяването на съвременните изисквания към строителното проектиране за използване на акселерограми в процесите на анализ и проектиране на строителните конструкции. Все повече се увеличава и значимостта на обстойния и коректен анализ на сеизмичните въздействия, включително оценката на характеристиките на земното движение, които са от първостепенно значение за инженерите – честотно съдържание, амплитуда и продължителност. *Internet* пространството предлага свободен достъп до различни бази данни (БД) за силни земни движения, които съдържат богат набор от записи на ускорението на земната основа по време на различни земетресения. Някои по-известни и предпочитани за работа БД, съдържащи голям набор от световни данни са *COSMOS* (1) /Consortium of Organizations for Strong Motion Observation Systems/, CSMIP (2) /The

California Strong Motion Instrumentation Program/, PEER (3) /The Pacific Earthquake Engineering Research Center/, K-NET (5) /Kyoshin Net/, както и най-популярните БД с европейски данни ESD (4) /European Strong-motion Database/ и ITACA /itaca.mi.ingv.it/. Избраните записи на силни земни движения се разглеждат и извличат чрез съответни заявки. Всички БД предоставят архивирана информация за основните инженерно сеизмологични характеристики на сеизмичните събития - данни за време и място на възникване, сила на земетресението, механизъм на източника, местоположение и инженерно-геоложки характеристики на регистриращите станции, направление на записаните компоненти.

Настоящият доклад има за цел да представи: 1) кратък обзор на някои съвременни програмни продукти за обработка на акселерограми и 2) първи резултати от обработката на акселерограми с новоразработен *Matlab*-базиран програмен модул. Новоразработеният модул е демонстриран с описание на разработените процедури и резултати от приложението им за изчисляване на избрани инженерни параметри на три акселерограми от европейската БД *ESD*. За целта са избрани записи от два типа силни земетресения – плитки (Фриули, Италия, 1976г. и Измит, Турция, 1999г.) и среднодълбоки (Вранча, 1990г.).

1. Кратък преглед на някои съвременни програмни продукти за анализ на акселерограми и изчисляването на техни инженерни параметри

Земното движение се характеризира с богат набор от пикови и интегрални параметри от инженерен интерес, чиито стойности можем да получим в процеса на обработка на съответните сеизмични сигнали.

Програмният пакет на **SeismoSoft** (6) включва в себе си няколко различни приложения, покриващи голям спектър от нуждите на строителното инженерство. Програмата **SeismoSignal** (6) предлага редица възможности за обработка на реални акелерограми и оценка на различни параметри за целите на сеизмичното инженерство. Такива параметри са например: спектър на реагиране и псевдо-спектър, средно квадратична стойност (RMS) на ускорението, скоростта и преместването, интензитет на Ариас Ia (Arias intensity) и характеристичен интензитет Ic, кумулативна абсолютна скорост (Cumulative absolute velocity, CAV) и специфична плътност на енергията (Specific Energy Density, SED), спектрален интензитет на ускорението (ASI) и на скоростта (VSI) и др. Пълната интеграция на продукта SeismoSignal с CC Sindows, позволява числените и графични резултати да бъдат използвани за обработка в произволно Sindows-приложение.

SeismoSpect (6) представлява просто и ефективно програмно решение, което позволява на потребителите създаване на собствена библиотека от записи на земни движения и запазването им в единствен файл с цел по-лесно манипулиране. Програмата ни предоставя възможност за работа с няколко различни видове филтри и корекция на базовата линия, използвайки полиноми до трета степен. Други функционалности на този продукт са: 1) изчисляване на средния спектър на реагиране на множество избрани акселерограми и сравняване на получения резултат с референтен спектър; 2) изчисляване на стойностите на различни пикови и интегрални параметри на силното земно движение като максимални стойности на ускорението, скоростта и преместването на земната основа, еластичен спектър на реагиране, псевдо-спектър на скоростите, псевдо-спектър на ускорението, средно квадратична стойност на ускорението, скоростта И преместването, продължителност и др.

SeismoMatch (6) е програмен продукт, предназначен за мащабиране на акселерограми към конкретен целеви спектър с използване на уейвлет (wavelet)—алгоритъм. Възможна е работа с един или повече записи. Целевият (target) спектър се задава съгласно изискванията на Еврокод 8 или се дефинира от потребителя. С помощта на **SeismoMatch** се оценяват найчесто използваните параметри за инженерна характеристика на земното движение: максимални стойности на ускорението (PGA), скоростта (PGV) и преместването (PGD),

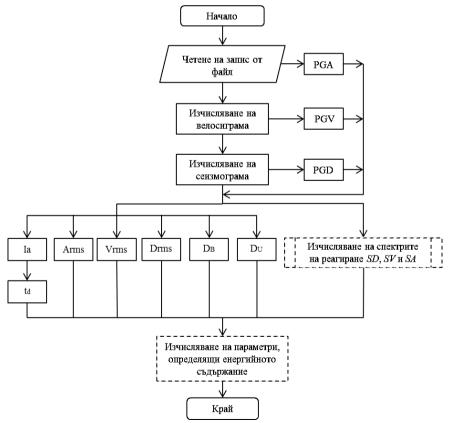
отношението на максималната скорост към максималното ускорение, интензитетни параметри и др.

Proschema (Segou, 2010) е **Matlab** (8) базирана програмна система за цифрова обработка на записи на сеизмични сигнали. Това е некомерсиална програма за изследователски целинейната основна цел е да подпомогне потребителя при изчисляване на различните параметри на земното движение от инженерен интерес. Обработката на записите има за цел да редуцира шума в интересуващите ни честотни интервали и да запази съществуващия честотен състав на записа.

EquART (Zhekov, 2015) е WEB-базирана програмна система за генериране и обработка на сеизмични записи. Възможностите на системата включват: зареждане на акселерограма от файл или от наличните в *Internet* бази данни, обработка на акселерограмата с цел получаване на велосиграмата и сеизмограмата, изчисление на редица инженерносеизмологични параметри (максимални стойности на ускорението, скоростта и преместването, интензитет на Ариас, средно квадратична стойност на ускорението и др.).

2. Представяне на разработения *Matlab*-базиран програмен модул за инженерен анализ на сеизмични сигнали

Целта на този модул (Фиг.1), който е в процес на разработка, е да предостави средство за изчисляване на инженерни параметри, характеризиращи сеизмичното въздействие на база на налични акселерограми при съществуваща възможност за развитие и включване на нови функционалности в процеса на работа. Модулът се разработва в средата на *Matlab*, като се предвижда надграждането му с функции, касаещи енергийното съдържание на земетресенията и разработване на съответен потребителски графичен интерфейс (*GUI*).



Фиг. 1 Принципна блок схема на представения модул

Настоящите възможности на програмният модул са:

- Зареждане на акселерограма от файл;
- Изчисление и визуализация на съответните велосиграма и сеизмограма чрез последователно числено интегриране на акселерограмата в рамките на общата продължителност на записа;
- Изчисляване на спектъра на реагиране на преместванията, скоростта и ускорението (SD, SV, SA) посредством β-мето на Newmark (Chopra, 1995);
- Определяне спектрите на псевдоскоростите *PSV* и псевдоускоренията *PSA*;
- Изчисляване на максималните (върхови) ускорения, скорости и премествания:
 - о PGA (Peak Ground Acceleration) максимално ускорение;
 - о PGV (Peak Ground Velocity) максимална скорост;
 - о PGD (Peak Ground Displacement) максимално преместване;
- Определяне на отношенията *PGV/PGA* и *PGD/PGV*;
- Изчисляване на интензитета на Ариас Ia (Arias Intensity);
- Изчисляване на средно аритметичната стойност на ускорението A_{RMS} , скоростта V_{RMS} и преместването D_{RMS} ;
- Изчисляване на важни времеви параметри, описващи земното движение, като постоянната продължителност D_U , ограничена продължителност D_B , значима продължителност t_d и др.

3. Описание на тестовите сигнали, програмния модул и коментар на резултатите.

За целите на изследването са избрани три немащабирани и обработени акселерограми (с лентов филтър 0,25-25Hz и линейна корекция на базовата линия) от базата данни за силни земни движения ESD (4). Кратка информация за избраните записи и земетресения е показана в Таблица 1.

Табл. 1. Параметри на разглежданите записи

Номер на запис	1	2	3
Име запис	Friuli, Италия (ESD)	Vrancea, Румъния (ESD)	Izmit, Турция (ESD)
Дата	06.05.1976	30.05.1990	17.08.1999
Геогр. координати на източника	46.292N; 13.253E	45.85N; 26.66E	40.702N; 29.987E
Магнитуд Mw	6.5	6.9	7.60
Фокална дълбочина [km]	7	89	17
Станция	"Castelfranco-Veneto"	"Birlad"	"Gerede"
Епицентрално разстояние [km]	126	88	186.00
Направление / компонента	000048/XA/Xop.	002792/XA/Xop.	006833/XA/Xop.
PGA [m/s ²]	0.3	0.266	0.243

Процедурата за изчисляване на основните инженерни параметри на тестовите акселерограми се основава на посочените по-долу дефиниции за пиковите параметри — максимална стойност на земното ускорение PGA, скорост PGV и преместване PGD; средно квадратични стойности на ускорението A_{RMS} , скоростта V_{RMS} и преместването D_{RMS} ; интензитет на Ариас Ia, различни типове продължителност на сеизмичния сигнал: ограничена D_B , постоянна DU и значима $t_{\rm d}$.

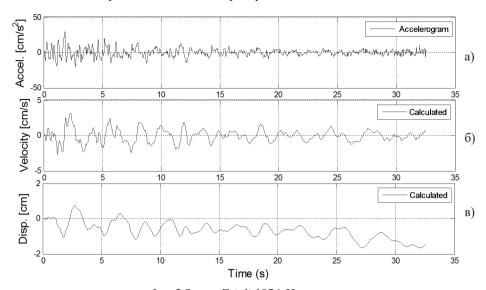
• Максималните стойности на ускорението, скоростта и преместването (PGA, PGV, PGD) се дефинират съответно като:

$$PGA = max|a(t)|$$
 $PGV = max|v(t)|$ $PGD = max|d(t)|$

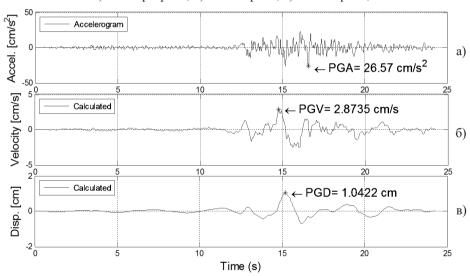
Тези параметри могат да бъдат определени директно от акселерограмите, велосиграмите и сеизмограмите, като стойностите им варират в зависимост от магнитуда на земетресението, отдалечеността от епицентъра, местните геоложки условия и др. Изчисляването на велосиграмата v(t) и сеизмограмата d(t) на записа става чрез последователно числено интегриране на акселерограмата a(t) спрямо общата продължителност на записа:

$$v(t) = \int a(t)dt$$
 $d(t) = \int v(t)dt = \iint a(t)dt$

За илюстрация на Фиг.2 и Фиг.3 са представени времевите характеристики за записите *Friuli 1976* и *Vrancea 1990*. От графиката на преместванията d(t) се вижда, че за записа *Friuli* следва да се извърши допълнително коригиране на базовата линия.



Фиг.2 Запис *Friuli 1976*, Италия: а) акселерограма; б) велосиграма; в) сеизмограма;



Фиг. 3 Запис *Vrancea 1990*, Румъния: а) акселерограма; б) велосиграма; в) сеизмограма;

Определянето на посочените три параметъра в средата на *Matlab*, както и времената, в които те се проявяват е реализирано програмно като:

 $[pga,indx_pga] = max(abs(acc_rec)); \qquad \% pec \\ t_pga=T_rec(indx_pga); \qquad \% the \\ [pgv,indx_pgv] = max(abs(vel)); \qquad \% pec \\ t_pgv=T_rec(indx_pgv); \qquad \% the \\ [pgd,indx_pgd] = max(abs(disp)); \qquad \% pec \\ t_pgd=T_rec(indx_pgd); \qquad \% the \\ \% the$

%peak ground acceleration with index %the time in which PGA is located %peak ground velocity with index %the time in which PGV is located %peak ground displacement with index %the time in which PGD is located Отношенията между максималните стойности на скоростта и ускорението PGV/PGA и между максималните стойности на преместването и скоростта PGD/PGV определят стойностите на важни гранични периоди в изчислителните спектри на реагиране (Bommer, 2000).

• Средно квадратичните стойности на ускорението, скоростта и преместването (Hancock, 2006) се дефинират като:

$$A_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_{t_1}^{t_2} a^2(t)}{t_2 - t_1}} \qquad V_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_{t_1}^{t_2} v^2(t)}{t_2 - t_1}} \qquad D_{RMS} = \sqrt{\frac{\int_{t_1}^{t_2} d^2(t)}{t_2 - t_1}}$$

където t_1 и t_2 определят продължителността на записа, за която се извършва отчитането.

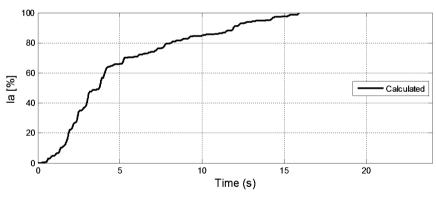
В програмният код за изчисление на A_{RMS} , V_{RMS} и D_{RMS} се използва функцията на Matlab "trapz" за числено интегриране:

 $arms_eq=sqrt((trapz(acc_rec.^2)*dt_rec)/T_rec_end);$ %Calculating the Arms $arms=max(arms_eq);$ %Arms $vrms_eq=sqrt((trapz(vel.^2)*dt_rec)/T_rec_end);$ %Calculating the Vrms $vrms=max(vrms_eq);$ %Vrms $drms_eq=sqrt((cumtrapz(disp.^2)*dt_rec)/T_rec_end);$ %Calculating the Drms $drms=max(drms_eq);$ %Drms

• Друг важен параметър, който се използва за оценка на възможните повреди от земетресението (Arias, 1970) е интензитета Ia (Arias Intensity). Зависимостта Ia = f(t) определя кривата на Хусид ($Husid\ plot$, виж Фиг.4), която показва общото количество на енергията пренасяна от трусовете, както и темпото с което се предава на конструкцията:

$$Ia = \frac{\pi}{2g} \int_0^{\text{ttot}} [a(t)]^2 dt,$$

където g е земното ускорение, ttot е продължителност на записа a(t).

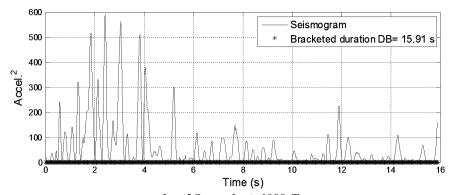


Фиг.4 Запис *Izmit 1999*, Турция: Крива на Хусид (*Husid plot*, разпределение на *Ia*)

Реализацията на изчисленията в *Matlab* среда е следната: g=9.81;

 $Ia_int = (pi/(2*g))*(cumsum(acc_cm.^2)*dt_rec);$ %Arias intensity $Ia_tot = Ia_int(end);$ %Arias intensity at the end $Ia = (Ia_int/Ia_tot)*100;$ %Arias intensity in percent

• Параметърът ограничена продължителност D_B (Bracketed duration) представлява времевия интервал (Hancock, 2006) между първото и последното превишение на стойността на квадрата на ускорението над определено ниво a_0 (по подразбиране се приема ниво, представляващо 5% от PGA, виж Фиг.5).



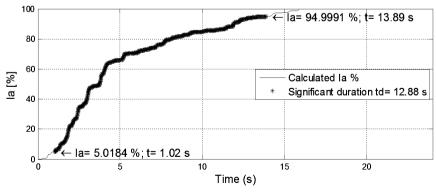
Фиг.5 Запис *Izmit 1999*, Турция: Ограничена продължителност при ниво 5% PGA

• Постоянната продължителност DU (Uniform duration) се определя, като се отчита сумата на всички интервали, в които акселерограмата има по-високо ниво от зададеното (по подразбиране се приема ниво, представляващо 5% от PGA).

Горните два параметъра се изчисляват в *Matlab* среда като:

```
br11=0; j=0;
A0 per db=0.05:
                                   %By default, the acceleration level is 5% of PGA
A0^{-}db2 = (A0 per db*pga)^2;
                                   %Calculating the square of acceleration level
acc db=acc rec.^{-2}:
                                   %Calculating the square of record acceleration values
for br=0:dt rec:T rec(end)
  br11=br11+1;
                                   %Counter for the number of steps included
  if A0 db2 < acc db(br11) \mid\mid A0 db2 = = acc db(br11)
    j=j+1;
              t db(j)=T rec(br11);
  end
end
DU=j*dt rec;
                                   %Uniform duration
DB=t db(end)-t db(1);
                                  %Bracketed duration
```

• Значима продължителност t_d (Significant duration) е интервалът от време (Hancock, 2006), през който се натрупва дял (процент) от общата интензивност Ia (по подразбиране е интервалът между 5% и 95%, виж Фиг.6).

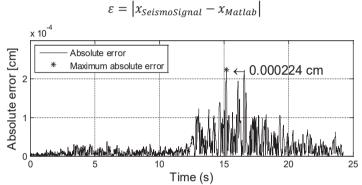


Фиг.6 Запис *Izmit 1999*, Турция: Значима продължителност t_d

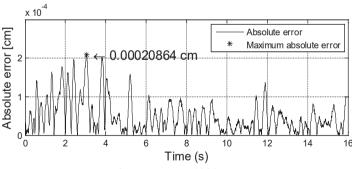
Програмният код за определяне на параметъра t_d в *Matlab* е съответно:

```
%total length of Ia array
Ia\ len=length(Ia);
br td=1;
for br ai=1:1:Ia len
   if Ia(br\ ai) > = 5 \&\& Ia(br\ ai) < = 95
     t \ d(br \ td) = T \ rec(br \ ai);
                                                 %calculating the significant duration
                                                 %values of Ia included in the significant duration
     Ia \ t \ d(br \ td) = Ia(br \ ai);
     br td=br td+1;
  end
end
t \ d \ 5 \ 95 = [t \ d(1), t \ d(end)];
                                                 %T d time interval
t \ d \ dur \ 5 \ 95 = t \ d(end) - t \ d(1):
                                                 %T d duration
T td=t d(1):dt rec:t d(end);
                                                 %Time interval for plotting the significant duration
```

На Фиг.7 (*Vrancea 1990*) и Фиг.8 (*Izmit 1999*) са изобразени графиките на абсолютната грешка ε между изчислената и референтната сеизмограма като функция от времето:



Фиг. 7 Запис *Vrancea 1990*, Румъния: Абсолютна грешка - сеизмограма



Фиг. 8 Запис *Izmit 1999*, Турция: Абсолютна грешка - сеизмограма

Сравнението на получените резултати при обработка на избраните записи (*Friuli 1976, Vrancea 1990* и *Izmit 1999*) с новоразработения модул и съответните стойности, определени при обработката на сеизмичните сигнали с програмен продукг *SeismoSignal* (6) е показано в Таблица 2. В същата таблица е дадена и относителната грешка △ между изчислените резултати и тези, получени със *SeismoSignal*, определена съгласно долната дефиниция:

$$\Delta = \left| \frac{x_{SeismoSignal} - x_{Matlab}}{x_{SeismoSignal}} \right| . 100 [\%] .$$

Табл. 2 Сравнение на резултатите, получени с разработения програмен модул и SeismoSignal

			F.:: 1076		_	1001			7	
Инжененни папаметри на земното			rruu 19/0			rancea 1990	,		12mu 1999	
движение	1	Matlab	Seismo	Δ, [%]	Matlab	Seismo	Δ, [%]	Matlab	Seismo	Δ, [%]
		ic (HOM	ugugic		модул	Olginai		модул	Jigilai	
Максимална ст-ст на ускорението на земната основа (РСА)	$[cm/s^2]$	29.99600	29.99600	1.18E-14	26.57000	26.57000	0.00	24.33900	24.33900	0.00
Време на настъпване на РСА	[s]	1.82	1.82	0.00	16.58	16.58	0.00	2.42	2.42	0.00
Максимална ст-ст на скоростта (<i>PGV</i>)	[cm/s]	3.21048	3.21048	1.31E-04	2.87345	2.87345	00.0	5.52567	5.52567	0.00
Време на настъпване на <i>РGV</i>	[s]	2.28	2.28	00.00	14.77	14.77	00:00	3.94	3.94	0.00
Максимална ст-ст на преместването (<i>PGD</i>)	[cm]	1.67177	1.67180	1.79E-03	1.04218	1.04238	1.94E-02	4.09704	4.09709	1.23E-03
Време на настъпване на <i>РGD</i>	[s]	27.17	27.17	0.00	15.18	15.18	0.00	14.20	14.20	0.00
Отношение РGV/РGA	[s]	0.10703	0.10703	00.0	0.10815	0.10815	00.0	0.22703	0.22703	0.00
Средно квадратична ст-ст на ускорението Акмѕ	[cm/s ²]	5.40446	5.40449	5.55E-04	4.72008	4.72012	8.30E-04	7.68638	7.68972	4.35E-02
Средно квадратична ст-ст на скоростта VRMS	[cm/s]	0.89884	88868:0	4.45E-03	0.63878	0.63879	8.93E-04	1.63029	1.63030	3.50E-04
Средно квадратична ст-ст на преместването <i>DRMS</i>	[cm]	0.83451	0.83471	2.40E-02	0.21995	0.21997	7.97E-03	2.24816	2.24919	4.56E-02
Интензитет Ia (Arias Intensity)	[m/s]	0.01522	0.01522	0.00	0.00865	0.00865	0.00	0.01505	0.01505	0.00
Постоянна продължителност D_U при $A0=5\%$	[s]	23.11	23.11	0.00	13.06	13.06	0.00	14.08	14.08	0.00
Ограничена продължителност D_B при $A0=5\%$	[s]	32.53	32.53	0.00	22.87	22.87	0.00	15.91	15.90	6.29E-02
Значима продължителност td	[s]	25.61	25.61	0.00	8.50	8.50	0.00	12.88	12.88	0.00

Резултатите, показани в Таблица 2, доказват точността на разработените *Matlab*-базирани процедури за обработка на акселерограми - на практика нямаме разлика между стойностите на оценяваните параметри чрез прилагане на двете програмни реализации за обработка на сеизмични сигнали.

4. Заключение

Коректността на показаните резултати от анализа на използваните акселерограми посредством разработения *Matlab*-базиран програмен модул, показват валидността на разработените процедури и възможностите за приложението им за инженерни анализи и изследвания на сеизмични сигнали. Работата по модула ще продължи с цел надграждане с функции, касаещи оценката и анализа на енергийното съдържание на акселерограми и разработване на съответен потребителски графичен интерфейс. *Matlab*-базираният програмен модул се разработва с цел свободното му използване и подпомагане на потребителите в тяхната инженерна или научно-изследователска дейност.

5. Благодарности

Авторите изказват своята благодарност на ЦНИП при УАСГ-София за оказаната финансова подкрепа при реализация на изследванията (Проект № Д-91/16), както и на Лаборатория за числено и експериментално динамично моделиране (ЛЧЕДМ) към катедра "Техническа механика", ХТФ, УАСГ с ръководител доц. д-р инж. Петър Павлов за съдействието при използването на лицензирани продукти на Mathworks, Master license: 30729735. License: 729736, Use-option: Classroom - designed computer. Term: Perpetual. Products: Matlab, Simulink, Service end day: 31 Dec 2016.

Литература

- 1. COSMOS: http://www.cosmos-eq.org/
- 2. CSMIP: http://www.consrv.ca.gov/cgs/smip/
- 3. PEER: http://peer.berkeley.edu/smcat/
- 4. ESD: http://www.isesd.hi.is/
- 5. K-NET: http://www.kyoshin.bosai.go.jp/
- 6. SeismoSoft: http://www.seismosoft.com/
- 7. Segou, M., Voulgaris, N. Proschema: A Matlab application for processing strong motion records and estimating earthquake engineering parameters, Computers and Geosciences, vol. 36, no.7, pp.977-986, July 2010
- 8. Mathworks: https://www.mathworks.com/
- 9. Zhekov, Iv. and Mollova, G. WEB-based application for strong motion records generation and processing, Annual of the University of Architecture, Civil Engineering and Geodesy Sofia, vol. XLVIII, fasc. VIII, pp. 223-235, 2014-2015
- 10. Chopra, A.K. Dynamics of structures: Theory and Applications to Earthquake Engineering, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1995
- 11. Bommer, J.J., Elnashai, A.S. and Weir, A.G. Compatible acceleration and displacement spectra for seismic design codes, Proceedings of the 12th World Conference on Earthquake Engineering, Auckland, NZ, 2000
- 12. Arias, A. A Measure of Earthquake Intensity, R.J. Hansen, ed. Seismic Design for Nuclear Power Plants, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, pp. 438-483, 1970
- 13. Hancock, J. The Influence of Duration and the Selection and Scaling of Accelerograms in Engineering Design and Assessment, PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering, Imperial College, University of London, March 2006.

CHANGES IN THE QUALITY CHARACTERISTICS OF EGGS DURING STORAGE

Katerina Petrovska¹, Elena Joshevska,*¹Tatijana Kalevska²

¹ Faculty of Biotechnical Sciences, University St. Kliment Ohridski,
Bitola, R. Macedonia

² Faculty of Technology and Technical sciences,
University St. Kliment Ohridski, Bitola, R. Macedonia

Abstract: The main purpose of this research was examination of the changes that occur in the quality characteristics of eggs for consumption, during storage in different conditions (room temperature and refrigerator) from laying to the 40th day of storage. As a material for research were used eggs from two hybrid lines ISA Brown and DeKalb. A total 112 eggs from category L (63 -73 g) were used for the investigation. Half of the eggs (from both hybrid lines) are kept at room temperature (13 to 22°C) and half in the refrigerator (0-4°C). Weight loss, air cell size and yolk color were recorded at 0, 10, 21 and 40 days of storage. The egg weight loss in eggs stored at 4 °C significantly (P<0.01) lower than the eggs stored at 22 °C. Changes in the color of egg yolk were more pronounced in eggs stored at room temperature.

Key words: eggs, hybrid lines, quality characteristics, storage

Introduction

The poultry industry, which is mainly focused on egg production, shows constant development in the last twenty years, and the private individual farms which increase their activity in this sector are the greatest contributors. The egg and broilers production in small family agricultural economies has long tradition and representation in the Republic of Macedonia and it is also a part of the rural heritage. In egg production part, the main goal is keeping the current situation of total self-sufficiency on the domestic market with domestic production through keeping and advancing of the domestic consumption. According to data from the Statistical Office from 2015, the total number of laying hens is 1.352.564 and the average egg production by laying hen is 150. In total production, 109.977 is from individual producers and 93.406 is a part of egg production in the business sector. Global production and egg consumption, as well as their effects on human's health is result of their easy availability and accessibility, high-quality proteins, vitamins and minerals, which are necessary for healthy and quality life Zaheer, (2000). Eggs are available for everyone through the year, easy for cooking and also tasty and useful. Eggs are perfect food for balanced and healthy diet.

Material and methods

Eggs from two hybrid lines: (Isa Brown which lay brown eggs) and De Kalb which lay white eggs), grown in modern private poultry farm, were taken as research material in this researches.

According to quality, they belong to A "fresh eggs" class intended for consumption. Eggs from L category with weight 63 - 73 g or in total 112 eggs from both hybrid lines were taken from each hybrid line for foreseen research. Half of the eggs (from both hybrid lines) are stored at room temperature (13 - 22°C), and half of them in refrigerator (0 - 4°C).

Examinations of physical characteristic of eggs for consumption from both hybrid lines are conducted in Meat and Meat Products Control and Quality Laboratory at the Faculty of Biotechnical Sciences - Bitola. For the necessary examinations, seven eggs from each hybrid line were taken immediately after laying, then on 10th day, 21st and 40th day. In the last group eggs from both lines, after 40 days, on each 10 days the mass change of eggs and the height of air chamber were followed individually. Egg mass was measured every day with digital beam scale. The height of air cell size was determined with candling. After each measurement, mean value was calculated. Yolk color was determinate with DSM Fan Yolk scale. The data obtained was analyzed by using the statistical program (Ms.Excel), so as to compare the treatments and to make analysis of variance.

Results and discussion

From the results presented in (Table 1), it could be determined that the mean values of egg mass on laying day of white and brown eggs stored at room temperature (16°C) are: 58±0.93; 59.14±1.02.

Table 1. Changes in egg mass

Storage	Hybrid			Day of	storage	
condition	lines	Parameter				
			0	10	21	40
	DeKalb	X	58.00±0.93	57.71±0.52	55.28±1.13	52.14±0.96
		min	55.00	56.00	53.00	52.00
(1.60.0)		max	62.00	60.00	59.00	58.00
(16°C)		Sd	2.44	1.38	2.98	2.54
		Cv	4.22	2.35	5.39	4.70
	ISA	X	59.14±1.02	57.71±0.75	54.42±0.68	51.42±1.18
	Brown	min	55.00	55.00	53.00	46.00
		max	62.00	61.00	57.00	56.00
		Sd	2.67	1.97	1.81	3.15
		Cv	4.51	3.42	3.33	6.13
	DeKalb	X	/	58.85±0.74	56.71±0.89	53.43±1.16
		min	/	57.00	54.00	49.18
(4°C)		max	/	62.00	61.00	57.34
		Sd	/	1.95	2.36	3.06
		Cv	/	3.31	4.02	5.74
	ISA	X	/	58.85±0.51	56.28±1.11	53.16±1.06
	Brown	min	/	57.00	54.00	50.93
		max	/	61.00	62.00	58.54
		Sd	/	1.34	2.92	2.80
		Cv	/	2.28	5.02	5.28

On the 10^{th} day of storage, a decrease in the average mass from 57.71 ± 0.52 of white eggs and 57.71 ± 0.75 of brown eggs has been noticed. On 21^{st} day, bigger decrease in the weight of eggs from

both hybrid lines, such as: 55.28 ± 1.13 ; 54.42 ± 0.68 . On the 40^{th} day of storage of the egg at room temperature, white eggs mass is 52.14 ± 0.96 , and brown eggs mass is 51.42 ± 1.18 .

The obtained results for eggs stored in refrigerator (4°), starting from the 10th, until the 40th day also show decrease in the weight of the egg mass. The difference in the decrease of values from the 10th, until the 40th day of egg storage in refrigerator is 5.42 of white eggs and 5.69 of brown eggs. Our results are similar to the results of (Akyurek and Okur, 2009) and Chonkas et al., (2014).

From the results in (Figure 1), it could be stated that on the initial day, at room temperature, the air cell size has smallest value 5.8 ± 0.38 of white eggs and 6.4 ± 0.51 of brown eggs.

Gradually, as time passes by, the mean values of air cell size, starting from 10th day, 21th, until 40th day of eggs storage from both hybrid lines increase, which indicates drastic changes regarding the values.

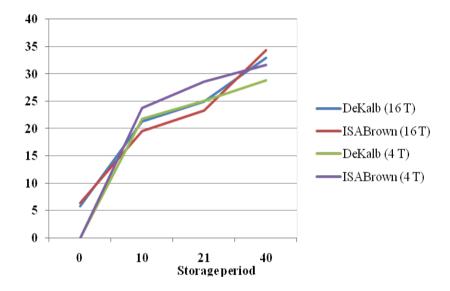


Figure 1. Dynamics of changes of air cell size during storage period

In comparison with other author for air cell size in the same or similar conditions, our results are similar to the results of Chonkas et al.,(2014); (Vasilev and Kitanovski, 2005), Kralik et al., (2014). Results of the yolk color during storage period of the eggs from both hybrid lines are presented in (Table 2).

Egg yolk pigmentation is a practical subject for the egg production industry, which requires the production of eggs with an appropriate pigmentation level and homogeneous distribution of color to satisfy food industry demands, (Sachchidananda et al.,2008).

From the results of Table 2 can be determined that color of the yolk is changing during storage period. According to the indicators of the DSM Yolk Fan ranges from 13 to 15 at the ISA Brown and DeKalb. Changes in the color of egg yolk were more pronounced in eggs stored at room temperature.

Table 2 Changes in egg volk color

Storage	Hybrid		Changes in C		storage	
condition	lines	Parameter		•	<u> </u>	
			0	10	21	40
	DeKalb	X	13±0.00	14.20±0.01	14.60±0.00	14.20±0.00
		min	12.00	13.00	14.00	14.00
(1.60.0)		max	14.00	15.00	15.00	15.00
(16°C)		Sd	0.71	1.09	0.54	2.54
		Cv	5.44	7.71	3.75	4.70
	ISA	X	15.00 ± 0.00	14.60 ± 0.00	14.60±0.00	14.20 ± 0.00
	Brown	min	15.00	14.00	14.00	13.00
		max	15.00	15.00	15.00	15.00
		Sd	/	0.54	0.54	0.83
		Cv	/	3.75	3.75	5.89
	DeKalb	X	/	13.00 ± 0.00	14.20±0.00	14.60 ± 0.00
		min	/	13.00	15.00	14.00
(4°C)		max	/	13.00	15.00	15.00
		Sd	/	/	1.05	0.54
		Cv	/	/	7.71	3.75
	ISA	X	/	15.00 ± 0.00	14.60±0.00	14.40 ± 0.00
	Brown	min	/	15.00	14.00	13.00
		max	/	15.00	15.00	15.00
		Sd	/	/	0.54	0.89
		Cv	/	/	3.75	6.21

Conclusion

From the study, it was observed that egg weight, height and width, air cell size indices decreased with increase in storage period. The regression relations given for the external evaluation parameters can be used for estimating optimum period for loss in egg qualities and for planning storage facilities. It can be concluded that the quality of an egg is affected by the method and length of storage and also a hybrid line.

References

Akyurek, H., Okur A.A. (2009). Effect of Storage Time, Temperature and Hen Age on Egg Quality in Free-Range Layer Hens. Journal of Animal and Veterinary Advances, 8, 1953-1958

Kralik, Z., Kralik, G., Grčević, M., Galović D. (2014). Effect of storage period on the quality of table eggs. Acta Agraria Kaposváriensis Vol 18 Supplement 1, 200-206.

Sachchidananda, D. C., M. H. Begum, C. D. Shubash, M. H. Rashid, and J. M. Ferdaus. (2008). Evaluation of marigold flower and orange skin as sources of xanthophylls pigment for the improvement of egg yolk color. Poult. Sci. 45:265–272

Vasilev, K., Kitanovski, D., (2005). Eggs storage. In: Technology of poultry meat and eggs, Vol. I, eds. University St. Kliment Ohridski, Faculty of Biotechnical sciences, Bitola, 257-280.

Zaheer K (2000). An Updated Review on Chicken Eggs: Production, Consumption, Management Aspects and Nutritional Benefits to Human Health. Food and Nutrition Sciences, 6: 1208-1220

Čonkaš J., Mihalac J. (2014). Promjene fizikalnih svojstava jaja u različitim uvjetima skladištenja. Societas biologorum croatica, 1, 6-19.

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF DRINKING WATER IN SOME VILLAGES OF THE MITROVICA NORTH MUNICIPALITY, KOSOVA

Florent Dobroshi¹ ,Shpejtim Alimi1, Kushtrim Zeneli¹, Krenar Dobroshi²

¹University, Isa Buletini, Mitrovica, Kosovo

²College of Medical Sciences, Rezonanca, Kosovo

ABSTRACT

District of Mitrovica North lies in the northern part of Kosovo and it is known as the center of the largest mining, industrial and polluted area within the country. Pollution in Mitrovica North surroundings is due to the over exploitation of mineral resources and intensive development of ferrous metallurgy, and other chemical industry. In this paper we represent the work for characterization of the pollution grade and for increasing the public awareness for the risk of exposing there and undertaking actions required for more effective monitoring of pollution within the area and wider surroundings. Referring to the tests being performed in the National Institute of Public Health in Mitrovica North for the period 2016 - 2017, results in almost all water sampleshigher values of most harmful chemicals. As it can be seen, the main purpose of this study was to identify physical and chemical characteristics of drinking water in some villages in the municipality of Mitrovica North. On the other hand, local authority need to take urgent measures to improve situation and to offer for the exposed population living in the vicinity of the pollution source, other source of drinking water for personal and community usage.

1. INTRODUCTION

Being the most common substance on earth, water is not only necessary for life, but also indispensable for development and sustainability in our planet. The role and importance of water is very large as physiological, hygienic, economic and ecological means of usage. According to specific reports the World Health Organization, every year, as a result of unsanitary water use, about 500 million people get sick.

Other reasons of this pollution has been also installation of such facilities in a relatively small area, caused a high rate of exploitation, wrong configuration of the terrain with wind rose, inadequate urban choice, etc., which has led to extremely high levels of water pollution.

It is estimated that nearly half of Kosovo's mineral reserves, 49.7% is concentrated in the vicinity of Mitrovica North, and so, in the past an intensive development of ferrous metallurgy has been the main industrial activity of the area, except other chemical plants and manufactures. Due to such a concentration industry which has used old facilities and outdated technology brought about this resulted situation.

In Kosovo, 64% of residentpopulation are connected to the network pipeline for water supply, while 54% of them have sanitation, and some 42% of rural population used to get their water from unhygienic wells, being drilled close to the septic damps. Kosovo is the country in Europe with no perfect water supply network and sanitation.

Supplying the population with drinking water, poses very specific requirements and criteria, ranging from water quality, construction and purification technology, various operations of preparation, supervision and supply reservoirs to distribution customers. Therefore continuous physical-chemical and bacteriological tests and analysis are more than necessary, even obligatory.

The presence of some chemical substances in drinking water is naturally imposed because they influence in certain amount the organoleptic and sensorial characteristics. Drinking water should be firstly clean, which means biological and bacteriological purity need to be ensured, then to be clear, having a pleasant taste, and no smell and of course no fever, which ensure the refreshing taste. Above mentioned properties and desirable taste of the water are reflection of presence of some gases dissolved in water (oxygen and carbon dioxide) and small amount of calcium bicarbonate. The concentration of oxygen in water depends, not onlyby the temperature and partial pressure, but also from the degree of water pollution [1,2]. The presence of the reducing substances such as: ammonia, iron (II), nitrites and other substances, which being oxidized, can easily disrupt this balance, thereby diminishing the amount of dissolved oxygen, so that the concentration of dissolved oxygen can be related to the presence of various impurities in the water [3-5].

One of the more important parameters which indicates the degree of purity of the water, is chemical oxygen consumption (GO) or oxidization, which shows the necessary amount of oxidizing reagent for oxidation of colloidal substances, belonging to the organic or inorganic structure. The greater value of GO's, the more water pollution we have, deriving in an urgent measure to be taken for its cleaning [6]. The products of the disintegration of organic substances under the influence of special bacteria, can produce to water an unpleasant odor, and make it unsuitable for drinking purpose.

2. MATERIAL AND METHODS

For this research work, samples have been taken in different sites, and analyzed strictly for the indicators responsible for water quality. Sampling points have been located close to the water wells opened in some villages, and also taken in locations immediately after the so called disk of "Trepca"mine.

Measurements have been performed for determining such parameters [7-9] as smell, color, turbidity, temperature, pH value, chloride and thermo tolerant Coliform bacteria presence of fecal origin, employingan instrument such as "Portals Water Testing Kit", while other parameters like specific conductivity, consumption of KMnO₄, dry residue without filter, dry residue after filtration, suspended substances, nitrites, iron and manganese, which have been determined in the laboratories of the Regional Public Health Institute in Mitrovica North.

Measuring the temperature, the amount of chlorine, turbidity and pH value was made on site, but the presence of thermo tolerant Coliform bacteria of fecal origin, was done in the special laboratory setup. Analyses of chlorine and pH value were performed in comparator, which is part of the instrumental device [2].

Water samples were taken with the clean container, but not sterile (part of the apparatus) [2]. The vessel was rinsed several times with water that was taken for analysis. Comparator cells rinsed several times with water to be tested, filled with water and then to introduce the tablet right cell DPD - 1 for testing of chlorine, while the left cell comparator introduce phenol red tablet for testing pH value. Values of free chlorine residual and pH, was readduring daylight, having the opportunity to compare the sample's color with standard set of colors in the central part of comparator.

Total residual chlorine content has been analyzed according to the standard procedure or protocol. Turbidity was determined in turbidity pipes, which were scalable from 2 to 5 TU.

Their scaling was done on a logarithmic scale with higher critical values. The result was the value of the line that is closest to the water level.

Evaluation of electrical conductivity was done using the conductometer, while the the oxygen content, was evaluated by Winkler's bottle. Nitrites were defined in the Helligenit comparator, while other parameters were determined according to standard methods [10, 11].

3. RESULTS AND DISCUSSION

The experimental research has been performed for the characterization of the drinking water and its quality in some villages of the municipality of Mitrovica North, mainly to thosewatersamples taken directly after the disk Trepca Mine, and the respective results of analysis are presented in the following tables No.1, 2 and 3.

In order to simplify the presentation of the results and not repeating values, we have been referred to the selected time for experiments. During the experiment is worth mentioning that all experiments were performed in the field conditions.

Table 1. Physical and chemical analysis of drinking water in village Lipa

Parameters	Units	Standards	Actual Value
Temperature	K/C	281.16-285 (8-12)	9
Wind		n.a	n.a
Taste		n.a	n.a
Blur	NTU	1.2-2.4	0.21
Color	Scale Co- Pt	10.0-20.0	n.a
Value of pH	рН	6.8-8.5/6.5-9.5	5.02
Wastage of KMnO ₄	mg/l O2	8*12**	2.16
Free Chlorine DPD1/DPD4	mg/l Cl2	0.2-0.5	n.a
Chloride	mg/l Cl	200	230
Ammonia	mg/l N	0.1	0.03
Nitrites	mg/l N	0.005	0.006
Nitrates	mg/l N	10	0.8
Iron	mg/l Fe	0.3	n.a
Manganese	mg/l Mn	0.05	n.a
Residue after evaporation	mg/l	800-1000	n.a
Electrical conductivity	ms/cm	1500	315
Lead	mg/Pb	0.01	n.a
Sulphates	mg/SO4	200	56.22
Hardness	dH	30	4.6
Phenol	mg/l	0.001	n.a
Detergents	mg/l	0.1	n.a

Table 2, Physical and chemical analysis of drinking water in the village Mazhiq

Parameters	Units	Standards	Actual Value
Temperature	K/C	281.16-285 (8-12)	11.2
Wind		n.a	n.a
Taste		n.a	n.a
Blur	NTU	1.2-2.4	0.25
Color	Scale Co- Pt	10.0-20.0	n.a

Value of pH	рН	6.8-8.5/6.5-9.5	3.61
Wastage of KMnO₄	mg/l O ₂	8*12**	3.67
Free Chlorine DPD1/DPD4	mg/l Cl ₂	0.2-0.5	n.a
Chloride	mg/l Cl	200	270
Ammonia	mg/l N	0.1	0.04
Nitrites	mg/l N	0.005	0.017
Nitrates	mg/l N	10	8.6
Iron	mg/l Fe	0.3	n.a
Manganese	mg/l Mn	0.05	n.a
Residue after evaporation	mg/l	800-1000	n.a
Electrical conductivity	ms/cm	15000	860
Lead	mg/Pb	0.01	n.a
Sulphates	mg/SO ₄	200	74.30
Hardness	dH	30	5.48
Phenol	mg/l	0.001	n.a
Detergents	mg/l	0.1	n.a

Table 3. Physical and chemical analysis of drinking water in village **Zhazhë**.

Parameters	Units	Standards	Actual Value
Temperature	K/C	281.16-285 (8-12)	6.5
Wind		n.a	n.a
Taste		n.a	n.a
Blur	NTU	1.2-2.4	0.10
Color	Scale Co- Pt	10.0-20.0	n.a
Value of pH	рН	6.8-8.5/6.5-9.5	3.9
Wastage of KMnO4	mg/l O ₂	8*12**	3.76
Free Chlorine DPD1/DPD4	mg/l Cl ₂	0.2-0.5	n.a
Chloride	mg/l Cl	200	250
Ammonia	mg/l N	0.1	0.01
Nitrites	mg/l N	0.005	0.004
Nitrates	mg/l N	10	0.47
Iron	mg/l Fe	0.3	n.a
Manganese	mg/l Mn	0.05	n.a
Residue after evaporation	mg/l	800-1000	n.a
Electrical conductivity	ms/cm	15000	257
Lead	mg/Pb	0.01	n.a
Sulphates	mg/SO ₄	200	64.7
Hardness	dH	30	2.35
Phenol	mg/l	0.001	n.a
Detergents	mg/l	0.1	n.a

4. CONCLUSION AND RECOMMENDATION

Based on the physical and chemical analyzes, it can be drawn this conclusion:

From all analyzed samples of drinking water fountains and water wells,can be derived some results that most of them were characterized to be in normal range according to the allowed limits, but there was a case of sampling water which exceed the level of chemical contents and higher value of other physical indicators that the values of approved standards established by regulations of the country and international allowable values. This was the case of the water sample taken from wells drilled within the territory the village Crohn Lipa, which represent a high value for the nitrites ions to be 0.006 mg/l N, which is much higher than the recommended standard.

Except this case, all the analyzed samples showed characteristics within the allowed limits and the water quality seems to be suitable for usage as drinking water, although no bacteriological characterization has been made to set the presence of the bacteria colonies.

Considering the water as a universal solvent, it can be distinguished that in all water samples analyzed, there is a high value of acidity with a low pH, indicating the fact that Trepca mine minerals affected groundwater, increasing its acidity (lower the pH value).

This phenomenon has been observed only in this region of Kosovo, which is the most impacted area from Trepca mines and its mineral industry.

REFERENCES

- 1. **World Health Organization (WHO). 2001**. International Standards for drinking water, 3rd edition., Geneva.
- 2. Voznaya NF. 1991. Chemistry of water and microbiology. Mir, Publishers, Moscow, 127.
- 3. **Krasniqi S, Nushi Latifi B. 2002.** Scientific Conference on Technical end Technological Sustainable Development and Environment 203-207, Prishtina.
- 4. Oxfam Delagua, Portable Water Testing Kit, User's Manual Revised and updated 3rd edition, 1993.
- 5. **Vitaku A, Baruti B, Malollari I, Shala F.2013**. Impact of Polluted Acidic Waters Discharged from TrepcaPb–Zn Mines, Kosovo, on the Pollution of Cross-border Rivers in the Region. *The Journal of Environmental Protection and Ecology*, **14**, (1); 29-34.
- 6. **Hernea C, Tenche-Constantinescu AM.2013.** Variability of Groundwater Quality Parameters from Periurban Area of Timisoara (Romania). *The Journal of Environmental Protection and Ecology*, **14** (1):63-70.
- 7. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 506-508 A, 16 Edition 1995.
- 8. Catrangiu A, Niculescu D, Lucaciu I, Chifiriuc C, Mihaescu G.2015. Virulence Factors of Gram Negative Bacteria Isolated from Natural Aquatic Ecosystems, *The Journal of Environmental Protection and Ecology*, 16 (1) 33-39.
- 9. Thermal Conductivity of some common Materials. Engineeringtoolbox.com. Retrieved on 2011-11-22
- 10. Jump up to: Water in Linstrom, P.J.; **Mallard, W.G.** (eds.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69.* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. http://webbook.nist.gov (retrieved 2014-06-01)
- 11. <u>Water</u> in Linstrom, **P.J.**; **Mallard**, **W.G.** (eds.) *NIST Chemistry WebBook*, *NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD. http://webbook.nist.gov (retrieved 2014-06-01)

IMPACT OF DAIRY FAT ON CHEESE

Monika Karabeleska*, Julijana Tomovska, Stefche Presilski University "St. Kliment Ohridski,, - Bitola, Faculty of Biotecnical Sciences - Bitola

Abstract

Fat content affects several aspects of cheese, including the composition, biochemistry, microstructure, yield, rheological properties and textural features. The process of creating milk gel occurs through hydrolysis of casein micelles, acidification to isoelectric point, acidification at pH 5.4 to 5.6. Networking fat globules occupy the space between the protein chains and can be considered physically difficult aggregation paracasein matrix. Milk fat contributes directly or indirectly on the yield of cheese. Proteolysis directly affect the level of intact casein, which is the main determinant of fragility and functional properties. Primary proteolysis was investigated indicates that the effect depends on the level of MNFS in cheese. Secondary proteolysis plays a role in forming taste FFa also participate as precursors for a number of volatile compounds aromatic. The dependence of the strength of the cheese by the presence of fat has been shown that there is no meaning.

Keywords: cheese, dairy fat, proteolysis, milk fat

1. Introduction

Fat is the main ingredient in most kinds of cheese, but its content and meaning varies considerably between species. Within species and between species are differences in fat content which are influenced by many factors, including the composition of milk (especially the ratio of protein / fat), the processes of production of cheese (recipe, production process and technology) that affect levels of milk fat and moisture that keeps the rennet and the moisture content of the cheese. Fat contributes to the formation of flavor directly and indirectly via lipolysis. Fat content affects several aspects of cheese, including the composition, biochemistry, microstructure, yield, rheological properties and textural features.

2. The influence of fat composition on the cheese

2.1 Fat content

Fat is the main ingredients of most types of cheese and significant changes in its composition and representation results in concurrent changes in moisture levels and protein, and the yield of cheese. In a study where conditions in cheese production is kept constant, reducing the fat content in cheese is simultaneously associated with an increase in the concentration of moisture, protein, and reduction in the content of fat in dry matter, moisture not fatty substances and pH.

2.2 Contribution of fat on the microstructure of cheese

Basically cheese represents a concentrated protein gel that captures fat, moisture and other substances. The process of creating milk gel occurs through:

- Hydrolysis of casein micelles stabilized in κ -casein by the action selected acidic proteinases (rennet)
- Acidification to an isoelectric point (pH value) of the application of casein with lactic acid bacteria or food acids,
- Acidification at a pH of 5.4 to 5.6 at high temperature (89-90°C)

Differences in the composition of the cheese between the inside and surface of particles arising as a result of cutting or interrupting the coagulum particles that further lead to loss of fatty globules from freshly cut surfaces surrounding medium consisting of whey, said surfaces covered with fat become of the internal structure of the cheese.

2.3 Microstructure for the fat phase

Networking fat globules occupy the space between the protein chains and can be considered physically difficult aggregation paracasein matrix, to the extent related to their volume fraction and distribution by size. As a result, higher levels of fat leads to slower development of syneresis during the manufacturing process and higher levels of MNFS in cheese, a dominant influence on the yield of cheese and its quality. The temperature applied during the manufacturing process of cheese (30-55°C), most or almost all milk fat is in the form of liquid and as a result, she has the ability to run and aggregates, allowing implementation of the process of symbiosis in changing external force. The significant part of the fat (about 20-30%) that can be at the liquid form at the temperature of maturation applied in the production of cheddar and mozzarella (about 6-7°C), it is further extended aggregation, leading to symbiosis. For these reasons, an increase of the liquid versus solid by increasing the ratio of the fraction with low melting point (fat, oleic fraction) vs. fraction with high melting point (stearic fraction), resulting in higher levels of free oil in mozzarella cheese which gets to rekombination milk, which in turn is produced by homogenization of skimmed milk and fat fraction. Homogenization of milk for cheese production, at a pressure in the range of 2.6 - 30 MPa causes more even dispersion of fat globules and a significant reduction in size and degree of association and symbiosis fat globules in Cheddar and mozzarella.

When cooking cheese is heated to a higher temperature (80-100°C), which turn affect the application of its microstructure to a level depending on the fat content, the degree of emulsion, the nature of the membranes of the fat globules or the type of cheese.

2.4 Effects of fat on the yield of cheese

Milk fat contributes directly or indirectly on the yield of cheese. The direct link is clearly reflected in the equation who is used to calculate, making the link between the concentration and yield of milk fat and protein

Table 1. Effect of fat content of the milk on the yield of cheddar and fat of cheese a

_	WOLC IN BILLOTT OF IT		m on me jiena or emean	1000 OI 0110000	
	Fat in milk (%,	Actual yield	Provided yield ⁶	Yield of dry	Fat obtained
	w/w)	(kg/100kg milk)	(kg/100kgmilk)	matter	from cheese
				(kg/100kg milk)	(% of total)
	0,54	6,37	6,47	3,43	80,84
	1,5	7,49	7,58	4,29	87,84
	2,00	8,09	8,21	4,79	89,48
	3,33	9,50	9,61	5,92	87,84

^a Collected data from Fenelon and Guine (1999)

The fat also indirectly affect the yield of cheese, because its presence in paracasein matrix affect the degree of contraction of the matrix, and thus the moisture content and yield of cheese. Occluded fat globules physical limit the contraction of the surrounding area paracasein network, thereby reducing the volume of syneresis. It is becoming harder to remove the moisture because the fat content of the whey is increased. As a result, the ratio of moisture versus casein increases, while the percentage of creating cheese modified in order to emphasize the casein aggregation.

2.5 The impact of fat on proteolysis

Fat contributes to the taste, through the creation of peptides and free amino acids and indirectly through catabolism of free amino acids to a variety of compounds, including amines, acids, thiols. Proteolysis directly affect the level of intact casein, which is the main determinant of fragility and functional properties.

⁶ Provided using modified Van Slykes formula as mentioned in the text.

Primary proteolysis was investigated indicates that the effect depends on the level of MNFS in cheese. * Cheese with a similar level of MNFS, Rank has studied the impacts of the fat content, within 13.5 to 30% w / w, the proteolysis of cheese flasks in which they were made certain changes in the manufacturing protocol in order to obtain content MNFS similar to that of full fat cheese. After 6-8 months storage at 4° C, concentration of a_{si} – casein at low level fat cheese (13.5% w/w) it was only moderately lower than that of full fat cheese (30% w/w).

* Cheese with variety content of MNFS. Contrary to previously stated, referring to the fact that the level of fat in the region of 6-33% w / w, has a significant impact on the level of proteolysis in Cheddar produced using identical conditions but with varying levels of MNFS.

Secondary proteolysis come researchers found that the proportion of 5% phosphotungstic acid soluble N, which includes pepticite low molecular weight and free amino acids is affected very low at 40% reduction of fat content. Fatty Acid Metabolism in addition to their direct role in forming taste FFa also participate as precursors for a number of volatile compounds aromatic substances example: n-methyl ketones (alkane-2-ones), secondary alcohols, hydroxy acids, lactones, esters, and thioesters.

3. Conclusion

Change the fat content has a significant impact on its surface fragility in different types of cheese, including the Cheddar and Mozzarella. Reduce the fat content in Cheddar resulting in increased elasticity, cohesiveness, easy of chewing, as well as rubber and reduce adhesion, as a result, the texture of Cheddar with reduced fat content is much less affordable for consumers, compared with full fat Cheddar, which is much softer and has less features of rubber. According to some research scientists came to the conclusion that the strength of different cheeses generally shows an increasing tendency by reducing the fat content, the link between fat and strength proved to be not very significant.

4. References

Ardo, Y. 1993 Characterizing ripening in low-fat, semi-hard-eyed cheese made with undefined mesophilic DL-starter. Ind. Dairy J. 3, 343-357

Bryant. a., Ustanol, Z., Steffe, J. 1995. Texture of Cheeddar cheeseas influenced by fat reduction. J. Food.

Collins,Y.F McSweeney,P.L.N Wilkinson,M,G 2004.Lipolusis and catabolism od fatty acids incheese.In Cheese Chemistry,Physics and Microbiology.Vol. I,General aspects 3rdedn,pp 373-389,Elsevier. academic Prees. Amsterdam.

Curtin, a ,C.McSweeney,P.L.H.2004.Catabolism of amino acids in sheese during ripening.

Drake.M. a., Herrett, W., Boylston, T.D., Swanson. RG. 1995a. Sensory evaluation of reduced-fat cheese. J. Food Sci. 60,898-901.

Fox,P.F.,Guinee,T.P.,Cogan,T.M.,McSweeney,P.L.H.2000.Fundamentals od Cheese Science. Aspen Publishers,Inc.,Gaithersburg,MD.

Gilles.J., Lawrence, R.C. 1985. The yield of cheese. N.z. J. Dairy Sci. Technol. 20, 205-214.

Jarrett.W.D., Aston,J.W.,Dulley,J.A simple method for estimating free amino acids in Cheddar cheese. Aus.J.Dairy Technol.37, 55-58.

Metzger, L.E., Mistry V.V.1995. A new approach using homogenization of cream in the manufacture od educed fat Cheedar cheese. 1. Microstructure, fat globule size distribution, and free oil. J. Dairy Sci. 84, 1348-1895.

Wright. A.J.Marang. a .G.Hartel,R.W.2002.Lipids: Rheological properties of and their modification Encyclopedia of Dairy Sciences.Vol.3pp.1577-1583, academic Prees,London academic Prees,London.

Corresponding author: monika.karabeleska@yahoo.com

MICROBIOLOGICAL RESEARCH ON THE DISSOLUTION OF WHITE CHEESE FROM WHITE COW'S MILK DURING STAGING

Lorike Salihu,¹ S. Kadriu Nikshiqi ,² D.Salihu,² L.Salihu ¹

¹ University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia – Bulgaria

²University of Mitrovica "Isa Boletini", department of Food Technology,

Mitrovica – Kosova

Abstract

The cheese-texture of the fresh cheese, it does not have the taste or aroma we desire. But this is the result of complex complexity between starter bacterial enzymes, goblet processes, dry matter, especially casein, and secondary flora [acidophication], and factors ambient temperature, and relative air humidity during staging. Microbiological and biochemical processes are carried out during the course.

Dissolution of the prototypes on the 6th to the 12th day has changed in the unpurified cheese 38-55% on 32 to 45 days it has risen only in 32-38%. When the highest dissolution has been in the days of 6 to 12, then cheese starts to form the first and second holes, lose the taste, unwanted winds for consumers.

Key words: dissolution, stagnation, enzymes etc.

Introduction

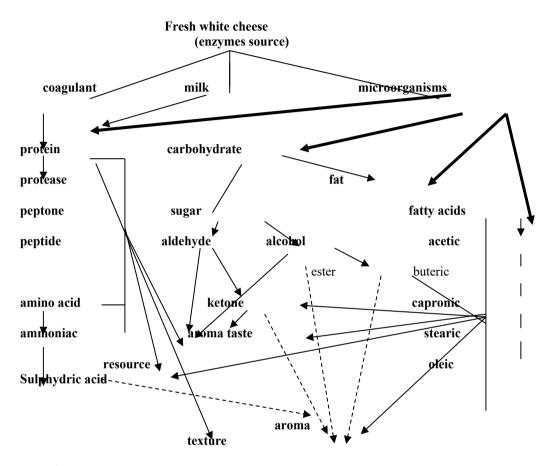
White cheese is part of the group of soft cheeses, where it is obtained from cow's milk when it is fresh there is no flavor or aroma that it desires and is difficult to be perceived by the human organism. To form the sensory organ market, taste the aroma suitable, for consumption it should be trained to perform microbiological and biochemical processes, these processes make cheeses specially mixed with the microflora of different composition. In general, clean bacteria should be able to form lactic acid to form Proteins and produce CO₂. When milk clots the bacterial cells concentrate on the formation of lactic acid decreases the pH, this phase is called Sinerezis [ie clotting, or coagulation of clotted mass], apart from releasing the calcium and phosphorus chips and Cheese shakes.

Cheese classification can be done according to this division:

- Trained cheese is the cheese that has completely passed the staging stage, meaning that it has reached the necessary breakdown of the constituent parts and has formed the taste, aroma, characteristic consistency and is ready for consumption.
- Molded mold cheese is the cheese that comes in addition to the acid-lactic microflora with mold that breaks down the fat forming the taste and appearance of molds in the interior or on the surface of the cheese.
- Fresh cheese is the cheese that does not pass on a long stage of cooking but is consumed fresh, such as processed cheese or melted cheese.

Enzymatic action and breakdown of organic acids in white cheese

During thermal treatment, the cheese passes into the protein coagulation stage by acidic reactions and enzymatic reactions. The decomposition of organic acids in cheese makes the calcium-phosphate complex of cheese protein converted into organic acid casein and calcium ions are released into solution and form calcium lactate with acid decomposition.



Materials and methods

Preparation of cheese under laboratory conditions:

The study's research started in January-May 2016 during this research. We evaluated the physical-chemical composition of the cheese during the temperature of 12 -16 $^{\circ}$ C. Cow milk was taken and the physical-chemical, organoleptic properties and its composition were evaluated. For the preparation of cheese under laboratory conditions fresh cow milk was obtained, No.2 milk sample was pasteurized, bacterial enzyme disposal at 37 $^{\circ}$ C.

Laboratory work was carried out at the Faculty of Food Technology Laboratory at the University of Mitrovica, during the work done in the laboratory was determined the number of holes in the cheese changing the cheese proteins during storage and storage at the warehouse.

Analyzes were performed on the *Velp DumashNitrogen NDA 701 Analyzer*, which works in principle by swirling nitrogen, determining the number of proteins. The instrument is connected to the monitor, it is also connected by three gas cylinders, the containers are filled with Oxygen (O2), Nitrogen (N2), and Carbon Dioxide (CO2). The instrument works in such a way as the samples are placed on the aluminum foil and placed on the instrument, whereby by pressing the Start command automatically, the instrument starts working.

The procedure for determining the number of proteinase is thus, from which the sample is taken from three values expressed in mg, these cheese masses are placed on the aluminum foil. Then their weighing is done on the scales, and finally the closure of the foil is done so that the cheese sample does not come out.

After the measurement, all the samples are placed on the instrument, for the start of the work the instrument must reach 1720°C, and after adjusting all options it is given the Start command, and the instrument works automatically.



Figure 1. Carry out analyzes using the Velp DumashNitrogen Analyzer NDA 701 instrument.

Discussion of results

Changes that the cheese has undergone during storage and staging at $12\text{-}16\,^{\circ}$ C for a month in a row, with regard to the number of proteins Cheese "Kabi" 1'd 6-12 days was 42-48%, while we The cheese prepared in the liberator 2 ', 38-55%.' The dairy goose '3', 32-36%. On the day 32-45 the change of the prototypes "Kabi" 1 ', 39-52%, the cheese prepared in Laboratory 2 ', 32-38%, in "Eggs" milk 48-48%. The decrease of the protons is shown in the unpasteurized milk of laboratory preparation that the number of early holes increased by 3-4 mm, 3-7 mm.

Most of the microorganisms of the milk are capable of fermenting galactose glucose to the lactic acid, producing an acidophic acid which causes the sucking of the casein at a pH of 4.64 to 4.78 in excess of 10 to 37 ° C, High, milk with acidity of 0.30-0.45% is expected [breaks]. In white cheese, besides the acids, a certain amount of gaseous activity of some bacteria of the *Enterobacteriaceae* family of *Coli-Aerogenes* (*Escherchia coli, Aerobactere aerogenes*) is formed. Gas emulsion is caused by *Coli aerogenes* bacteria. Unwillingly creates cheese blowing forms holes where they are formed at the beginning of the training in the first 10 to 12 days, while the second holes form 15 to 45 days, beginning with small dimensional 2-3mm and later 3-7mm. the cheese take the stink aroma, undesirable taste for consumers. A peppermint group of Saccharomyces fragilis lactose. With the overexposure of the lipids with the microorganisms of the *Clastredium* family, *Cl.butricum*. *Cl.tyrobotricum* where they create a large amount of acidic gases and CO₂ and H₂.

Table. 1. The results of the analysis of the composition of white cheese during the staging

Nr.	Dov	Name	Value	Evaluation	of the analysis during the	seasoning
INI.	Day	Name	value	"Kabi" 1	Laboratory 2	"Ajka" 3
1		Pasteurization	°C	72-73/25 min	Without pasteurization	70-72/30 min
2	6-1	Acidity	°T	215-237	248-253	232-243
3	2	Holes formation	mm	1-2	3-4	1.8-2
4		General proteins	%	42-48	38-55	32-36
5		Pasteurization	°C	71-72/28min	Without pasteurization	71-72/28 min
6	32	Acidity	°T	230-242	270-290	238-253
7	-45	Holes formation	mm	2-2.1	3-7	2-2.3
8		General proteins	%	39-52	32-38	48-48

Recommendations

During the processing of milk for the production of cheese, the application of PMH in the white cheese processing plant is done.

Make thermal processing - pasteurization, standardization of yogurt and casein.

Adhering to the chain during the shrinkage of enzymes, processing batches,

Stabbing, waiting, and crying, concentration of saddles.

Storage of the cheese in hygienic conditions at the warehouse, during the hot seasoning of 14 -16 $^{\circ}$ C, while the warehouse is applied at temperatures of 2-4 $^{\circ}$ C.

References

- 1.Akineden O.W Annemuller C.W hassan A.A.W Lammler C.W Wolter W.W Zschock M. (2001). Toxin genes and other characteristics of Staphilococcus aureus isolates from milk of cows ëith mastitis. Clin. Diagn. Lab. Immunol. 8: 959-964.
- 2. Allerberger F, Beutin L, Cheasty T, Conedera G, Karch H. Sporadic infection caused by enterohaemorrhagic Escherichia coli 0157. Eurosurvillance. (1999). 4: 107-108.
- 3. Мария Балтеджиева ,[1993]. "Технология на млечните продукти "Сирене, Масло, вторичен млечни продукти ,София.
- 4. Bizena Bijo, Vasil Andoni: Prodhimi dhe mjelja higjenike e qumështitë 16-22.
- 5. Marijana Cariç, Spasenija Milanovic [1997] "Topljeni sir" Beograd.
- 6.Karpiskova, R., Smuharova, P., Jakubcova, L. (1999) Centre for Hygiene of food chains, Prague << Pilot study- MIKROMON >>.Microbiology Manual MERCK (2000).
- 7.Pranvera Çabelië Mikrobiologjia e veçantë: Karakteristikat e gjinive Escherichia coli dhe Staphylococcus aureusë strukturat antigjenike dhe enterotoksinat e tyre (Leksione).
- 8.Rosec J.W Guiraud J.P.W Richard N. (1997). Enterotoxin by Staphylococci isolated from foods in Frace. Int.J. Food Mikrobiol. 35: 213-221
- 9.Rupert M.W Bruckmajer J. (2005) Gene expression of factors related to the immune reaction in response to intra mammary Escherichia coli Lipopolisaharide challenge. J. Dairy Res 72: 120-124.
- 10. Tehnologia Zacinjavanja: Mikrobioloski standardi- ne kao administrativne vec kao preventivne sredstvo za bolji higienski kvalitet namirnica mljeko i mljecni proizvodi 2(5) 1984.
- 11.M. Shipka, Veterinarski Fakultet. Prilogpoznavanje kiselosti kravljeg mlleka.
- 12.Udhëzime Administrative Ma Nr.2o/2006,Standardet e cilësisë dhe kategorizimi i qumështit të freskët.
- 13. Rregullorja Nr. 27/2012, Kriteret mikrobiologjik në produktet ushqimore.
- 14. Dr.Nadezhda J. Dragan N.[1988]Proizvodnja Mleka prirucnik za prozvodnje .Beograd . faqe 11.

www.visaulphotos.com www.mikrobiology.info.com

ОБЩА **В-АКТИВНОСТ В ОРИЕНТАЛСКИ ТЮТЮН ОТГЛЕЖДАН В** УСЛОВИЯТА НА СТАЦИОНАРЕН ОПИТ С ТОРЕНЕ

Анка Георгиева, Стефка Киркова

Институт по тютюна и тютюневите изделия - с. Марково, РБългария

TOTAL β-ACTIVITY IN ORIENTAL TOBACCO GROWN IN THE STATIONARY EXPERIENCE WITH FERTILIZATION

Anka Georgieva, Stefka Kirkova

Tobacco and Tobacco Products Institute - Markovo, Republic of Bulgaria

Abstract

For more than 10 years, the WHO is working hard on its FCTC. In recent years, a new theory has emerged in WHO work under the FCTC, according to which the cause of the diseases due to the consumption of tobacco products is the ionizing radiation contained therein. The issue has become particularly relevant when discussing the already adopted Directive 2014/40/EU. There is still no scientific evidence on how and to what extent the total β -active isotopes contained in the tobacco affect consumption and evidence that they are the cause of various diseases.

The chemical composition of the tobacco smoke, respectively the content of ionizing radiation is determined by the chemical composition of the tobacco.

The purpose of our study is to establish the total β -activity of leaves from individual harvesting belts in oriental tobacco grown under stationary fertilization conditions.

Key word: tobacco, total β-activity, ionizing radiation.

ВЪВЕДЕНИЕ

През целия си живот човек е изложен на различни електромагнитни лъчения. Част от тези лъчения имат способността да йонизират атомите, т.нар. йонизиращи лъчения. (Kobilarov et al., 2006). Йонизиращите лъчения обуславят естествения радиационен фон на обкръжаващата ни среда.

Съгласно Наредбата за основните норми за радиационна защита (SG,2004) естествен (природен) радиационен фон е радиационно поле, дължащо се на естествени източници. Под непроменен естествен радиационен фон се разбира естествен радиационен фон, който не е повлиян от човешка дейност. (4)

Радиоактивност, наричана още радиоактивно превръщане или радиоактивно разпадане, е спонтанно изменение на масата, електричния заряд или енергията на атомните ядра, придружено с излъчване на α - или β -частици, или γ -лъчение. Различните лъчения имат различна проникваща способност. Тази на β -частиците нараства с тяхната енергия като при 200 keV пробегът им в мускулна тъкан е 1 mm, а при 1 MeV - 5 mm. (7)

Радионуклидите от земен произход се поемат от корените на растенията и се включват в растителните структури. От там те продължават по хранителната верига. Освен чрез поглъщане на хранителни продукти и вода, радионуклидите попадат в човешкия организъм и чрез вдишване. (UNSCEAR, 2000)

Естествени радионуклиди, обуславящи общата β -активност са изотопи на калия (40 K) и оловото (210 Pb), както и космогенните радиоизотопите на въглерода и водорода – 14 C и 3 H, които се вземат предвид при оценката на средната годишна ефективна доза за населението. (4)

Вече повече от 10 години Световната Здравна Организация (СЗО) усилено работи по разработената от нея Рамкова Конвенция за Контрол на Тютюна (РККТ). През 2006г. (SG, 2006) РБългария ратифицира Конвенцията.

През последните години, при работата на C3O по РККТ, се появи нова теория, според която не никотина, катраните и въглеродния монооксид са причина за заболяванията в следствие на тютюнопушенето, а йонизиращи лъчения в тютюневите изделия. Въпросът придоби особена актуалност при обсъждането на вече приетата Директива 2014/40/ЕС. Все още липсват научни данни за това по какъв начин и в каква степен, общо съдържащите се в тютюна β-активни изотопи влияят при консумация и доказателства че са причина за различни злокачествени, хронични и други заболявания.

Химичният състав на тютюневия дим, респ. съдържанието на йонизиращи лъчения се обуславя от химичния състав на тютюна, който от своя страна до голяма степен зависи от агротехническите мероприятия, прилагани при отглеждането му. Едно такова мероприятие е торенето, чрез което се освобождава капацитетът на почвата от усвоими хранителни вещества. (Сао, Р. Y. et al., 2004; Angelova, V. R., et al., 2013)

Целта на нашето изследване е да се установи общата β-активност на листата от отделните беритбени пояси при ориенталски тютюн, отглеждан в условията на стационарен опит с торене.

МАТЕРИАЛ И МЕТОД

Предмет на анализ са проби от почва и ориенталски тютюн, отглеждан в условията на стационарен опит. Изследваният вариант на торене представлява торене без калий, а именно $N_5P_{7.5}K_0$.

Тютюневите проби са подбрани по беритбени пояси (долен, среден и горен беритбен пояс). За тях са определени съдържанието на калий и обща β-активност.

Съдържанието на калий в тютюневите проби е определено чрез сухо изгаряне на пробите при 500^{0} С за 6часа. Последващата обработка включва прибавянето на 20% HCl, изпарение на разтвора и филтруване. Полученият разтвор се разрежда 1:100 и се анализира чрез атомно абсорбционен спектрометър при 766,5nm.

Общата β -активност на пробите е определена по Вътрешно Лабораторна Методика, разработена в ИТТИ за апарат "Радиометър 2014 β " за прахообразни проби. Методиката се базира на метода на "безкрайно дебелата проба".

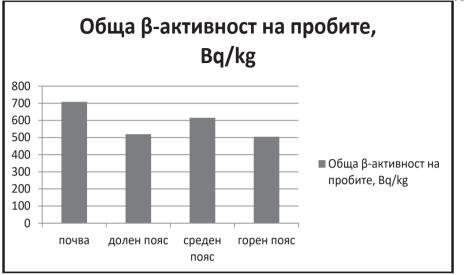
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

На фигура 1 са представени данните за обща β -активност на почвата и листата от трите беритбени пояса.

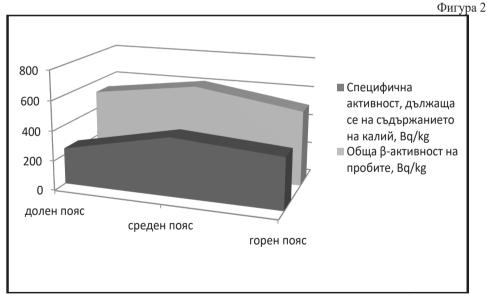
От представените данни ясно се вижда, че общата β-активност в листата от средния беритбен пояс е най-висока, следвана от тази на долен беритбен пояс и най-ниска е при листата от горния беритбен пояс. Данните за листата от долния и горния беритбен пояс са много близки – разликата е под 15Bq/kg.

Ако данните за обща β -активност на почвата бъдат приравнени на 100%, то отчетената за листата от долен беритбен пояс представлява 73,36% от таза в почвата, 86,86% за листата от среден беритбен пояс и 71,21% за листата от горен беритбен пояс.

Фигура 1



На фигура 2 е представена отчетената стойност за обща β-активност за трите беритбени пояса и участието на калия (40 K) в нея.



В изследваните проби съдържанието на калий е най-високо в средния беритбен пояс, следвано от горен беритбен пояс и е най-ниско в долен беритбен пояс. Тези наши резултати съвпадат с данните за разпределението на калий в ориенталски тютюн по беритбени пояси представени от други автори. (Zapryanova, P., R. Bozhinova, 2009)

Респективно това се отнася и за съдържанието на 40 К, тъй като е известно, че участието на 40 К в изотопната смес на елемента калий е постоянно, а именно 0,0119 %, което дава специфична активност от природен калий 31,6 Bq/g.(Naydenov, Y., B. Zaharinov, 2012)

Данните представени на фигура 2 ясно показва, че участието на 40 К в общата β -активност следват тенденцията за съдържанието на калия - най-високо за средния беритбен пояс, следвано от горния и е най-ниско за долния беритбен пояс. Като процентно изражение, стойностите са 46,92% за долен беритбен пояс. Съответно 64,11% за среден беритбен пояс и 68,42% за горен беритбен пояс.

Резултатите за участието на 40 К в общата β -активност на тук описаните проби са значително по-ниски от тези получени от нас за проби от същия сорт ориенталски тютюн, отглеждан в условията на стационарен опит без торене през същата производствена година. (Georgieva, A., St. Kirkova, 2017). При варианта без торене въпреки по-ниското съдържание на калий в тютюневите проби, участието на 40 К в общата β -активност е най-ниско в средния беритбен пояс и съставлява 75,25%, а за долен и горен беритбен пояс надхвърля 95%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че с внасянето на допълнителни количества от елементи, в частност на азот и фосфор, при избраният вариант торене се потвърждава освобождаването капацитета на почвата от усвоими вещества. Този освободен капацитет се отразява и на процентното участие на 40 К в общата β -активност, намалявайки неговото участие и увеличава участието на другите β -активни изотопи, имащи отношение към изследвания показател.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Angelova, V. R., P. Zaprqnova, V. Popova, K. Ivanov, 2013, Efect of organic amendments on chemical composition and quality of oriental tobacco, Journal of International Scientific Publications: Agriculture and Food, Vol.1, Part1, 213-223
- 2. Cao, P. Y., Lu, S. J., Zhang, W. S., 2004, Advances in soil organic matter contents and vermicomposts application in tobacco growing areas, Acta Tabacaria Sinica, 10(6), 40-42
- 3. Georgieva, A., St. Kirkova, Total β-activity in oriental tobacco grown in the stationary experience without fertilization, Fifth International Conference "Ecological Engineering and Environmental Protection" (EEEP'2017), June 5-7 2017, Plovdiv
 - 4. http://www.bnra.bg/bg/useful/radiation-background
- 5. Kobilarov, B., L. Kostov, Hr. Protohristov, 2006, Some Questions on Dosing Methodology, Collection of Reports of the 34th National Conference on Physics "Physics in Biology and Medicine", 228-230
- 6. Naydenov, Y., B. Zaharinov, 2012, Soil Pollution and Impact on Ecosystems, New Bulgarian University, Sofia, http://ebox.nbu.bg/pol12/
 - 7. roentgen-bg.org/files/5.1.IonizRad.pdf, достъпен на 07.09.2016г.
 - 8. State Gazette, 2004, Ordinance on Basic Standards for Radiation Protection, №73
 - 9. State Gazette, 2006, Framework Convention on Tobacco Control, №15
- 10. UNSCEAR, 2000, Sources and Effects of Ionizing Radiation, 1st Edn., United Nations, New York, ISBN: 9211422388, pp: 654.;
- 11. Zapryanova, P., R. Bozhinova, 2009, Nutritional Element and Heavy Metal Content in Plant Organs of the Oriental Tobacco and Virginia Tobacco, Journal of Agricultural Science and Forest Science, vol. VIII, №4, 20-29

INFLUENCE OF ALTITUDE IN SOME HEAVY METALS OF MILK

¹Xhavit Ramadani, ²Dilaver Salihu, ²Valbona Ramadani, ³Lorikë Salihu

¹Faculty of Agriculture and Veterinary; University of Prishtina "Hasan Prishtina", Prishtinë, Bulevard "Bill Clinton", nn, 10000 Prishtinë - Republic of Kosovo.

²Faculty of Food Technology, University of Mitrovica"Isa Boletini", Mitrovicë - Republic of Kosovo.

³University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.

Abstract

Milk is one of the major sources of mineral substances. Within these substances, in very small concentrations and in trace, heavy metals are contained. The purpose of this study was investigation the influence of altitude in some heavy metals (Fe, Zn, Al, and Mn) in fresh milk. During 2016, fresh milk samples were obtained from nine dairy farms located in different areas of Kosovo with different altitudes, ranging from 389, 512, 582, 585, 636, 888, 1008, 1040 up to 1142 m. In each of the farms, five of dairy cows were selected, a total of 45 cows and in each of them, milk samples with a volume of about 200 ml were taken. Results were statistically analyzed using JMP 7.0 statistical package. Obtained results of the study showed that the altitude did not have a statistically significant influence on any of the heavy metals of the analyzed milk.

Key words: Milk, heavy metals, altitude

INTRODUCTION

Milk and dairy products are one of the major sources of mineral substances (*Iwegbue et al.*, 2008). Zamberlin et al., (2012) emphasize that the amount of minerals in milk is not constant and depends on the lactation phase, status of animal nutrition, environment and genetic factors. According to *O'Dell and Sunde* (1997), milk composition includes macro elements and microelements. In almost all foods, including milk and dairy products, within mineral substances, in very small concentrations and in trace, heavy metals are contained. According to *Aslam et al.*, (2011), *Malhat et al.*, (2012), heavy metals are elements that have a specific density more than 5 g/cm³. Heavy metals are essential for regular body metabolism, however the difference between their effective and toxic level is very small. *Abdulkhalić et al.*, (2012) emphasize that heavy metals are persistent pollutants in environment and can cause serious environmental and health hazards. Milk

and dairy products are contaminated with heavy metals either through food and water or through production and packaging processes (Anastasio et al., 2006; Ayar et al., 2009). Pollution with heavy metals raises serious environmental concerns such as intake into food chain, which may be potentially harmful to human health (Namihira et al., 1993, Isaac et al., 2012). Determination of residual metal concentrations in milk can be an important "direct indicator" of the hygienic status of milk as well as an "indirect indicator" of the environmental pollution level, in which milk is produced (Licata et al 2004, González-Montaña et al., 2012). According to Rezaei et al., (2014), the presence of heavy metals emphasizes the need for regular monitoring and a more stringent food safety management system (FSMS) in order to control the heavy metals at the lowest possible levels.

The sources of the investigated literature on the influence of altitude in the concentration of heavy metals in milk have been mainly related to human milk, while for cow milk and other animals, scientific information has been mainly rare. For this reason, the purpose of this study was to investigate the influence of altitude in some heavy metals (Fe, Zn, Al and Mn) in fresh milk.

MATERIAL AND METHODS

During 2016, fresh milk samples were obtained from nine dairy farms located in different areas of Kosovo with different altitudes, ranging from 389, 512, 582, 585, 636, 888, 1008, 1040 up to 1142 m. In each of the farms, five of dairy cows were selected, a total of 45 cows and for each of them, milk samples with a volume of about 200 ml were taken according to IDF 50 B: 1985 standards (*Grüner and Filajdić*, 1993). Heavy metal presence was determined using a Thermo scientific (M-series) atomic absorption spectrometer with deuterium and Zeeman background correction equipped with acetylene/air flame (FAAS). Results were statistically analyzed using JMP 7.0 statistical package (SASS unit). The results of the analyzes are presented in tabullary form, and the statistical processing of the obtained results include determining the average value, minimum and maximum values, standard deviation, coefficient of variation and the P value of the significance between analyzed samples.

RESULTS AND DISCUSIONS

Results obtained this research are summarized in table 1., and the following conclusions drawn:

The highest concentration of zinc was observed in milk samples at altitude 389 m, with about 6.0009 mg/L, whereas the lowest concentration (2.9047 mg/L) was found at altitude 1142 m. An easy trend of decreasing values depending on altitude was observed, but statistically it was found that the differences between high points of altitude were nonsignificant (P=0.0130). Cow's milk normaly contains 3-5 mg/L of zinc. Moreover, the **Recommended Dietary Allowance (RDA)** of zinc is 8 mg/day for women and 11 mg/day for men (**Mason, 2008**). Results of this research regarding to this element are between limits prescribed by the author and this parameter.

The highest level of iron concentration resulted in altitude 1008 m (1.4150 mg/L), whereas the lowest level resulted in 1040 m of altitude (0.3146 mg/L), with an average of 0.6522 mg/L. This parameter also show an increase and decrease in values, with a very slight tendency to increase according altitude, but the differences between points of altitude were nonstatistically significant (P=0.0376).

The highest level of copper concentration is contained in milk samples from the altitude 636 m. (0.2935 mg/L), followed by samples at altitude 1142 m. (0.1593 mg/L), whereas the lowest concentration is contained in milk samples from the altitude 582 m. (0.0412 mg/L), followed by altitude 585 m. (0.0828 mg/L). Average value of this parameter was 0.1139 mg/L. The normal amount of copper in milk varies from 0.5 to 0.85 mg/L (*Jović*, *1963*). According to (*Mason*, *2008*), the RDA of copper is 0.9 mg/day for men and women.

Table 1. Concentration of zinc, iron, copper and manganese (mg/L) in milk depending on altitude

Altitude	Zinc	Iron	Copper	Manganese
(m)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
389	6.0009 a	0.5690 ь	0.1066 bcd	0.0467 bc
512	4.3980 abc	0.4314 ь	0.1354 abc	0.0276 ^{cd}
582	3.2488 °	0.5363 ь	0.0412 ^d	0.0343 bcd
585	5.2690 a	0.6290 в	0.0828 ^{cd}	0.0102 d
636	4.6996 abc	0.7612 ь	0.1935 a	0.0599 abc
888	3.3802 °	0.4793 ь	0.1232 abc	0.0649 ab
1008	5.2210 ab	1.4150 a	0.0995 bcd	0.0546 abc
1040	3.4381 bc	0.3146 в	0.0839 ^{cd}	0.0507 abc
1142	2.9047 °	0.7338 ь	0.1593 ab	0.0825 a
Average	4.2845	0.6522	0.1139	0.0479
Min.	2.9047	0.3146	0.0412	0.0102
Max.	6.0009	1.4150	0.1935	0.0825
StDev	1.0890	0.3190	0.0452	0.0215
CV, %	25.4184	48.9079	39.6904	44.8822
P value	0.0130	0.0376	0.0116	0.0057

* Levels not connected by same letter in superscript are significantly different

Results of this research regarding this element are under the limits prescribed by the authors and this parameter don't exceed maximum allowed level for milk. In this element, also, the differences between different points of altitude were statistically nonsignificant, even though the very slight trend of increasing values in accordance with increasing altitude was registerd (P=0.0116).

The lowest concentration of manganese resulted in milk samples from points in altitude 585 m. (0.0102 mg/L). A litle bit higher concentration resulted in points of altitude 512 and 582 m. (0.0276 mg/L) respectively (0.0343 mg/L). The highest concentration of manganese is registered on the samples from altitude 1142 m. (0.0825 mg/L). In nine points of different altitudes, concentration of manganese did not show statistically significant differences (P=0.0057), even though a slight trend on increasing values in accordance with altitude was registered.

CONCLUSIONS

As a general conclusion on this research, it can be concluded that obtained results of the study showed an average values of analysed heavy metals of milk within the permissible limits. Analyzed milk in all altitude points can be considered as safe for consumption and processing. In order to determine the differences in heavy metals of milk depending on altitude, the results of the study showed that the altitude did not have a statistically significant influence on any of the heavy metals of the analyzed milk.

LITERATURE

- 1. Abdulkhalić, A., Swaileh, K. M., Hussein, R. M. and Matani, M. (2012): Levels of metals (Cd, Pb, Cu and Fe) in cow's milk, dairy products and hen's eggs from the West Bank, Palestine. International Food Research Journal 19 (3): 1089-1094.
- 2. Anastasio A, Caggiano R, Macchiato M, Paolo C, Ragosta M, Paino S and Cortesi M L (2006): Heavy metal concentrations in dairy products from sheep milk collected in two regions of

southern Italy. Acta Vet. Scand 47, 69-74.

- 3. Aslam B, Javed I, Khan H F and Zia-ur-Rahman (2011): Uptake of heavy metal residues from sewage sludge in the goat and cattle during summer season. Pakistan Veterinary Journal 31(1), 75-77.
- 4. Ayar, A, Sert, D. and Akin, N. (2009): The trace metal levels in milk and dairy products consumed in middle Anatolia-Turkey, Environmental Monitoring Assessment 152: 1-12.
- 5. González-Montaña, J. R., Senís, E., Gutiérrez, A., & Prieto, F. (2012): Cadmium and lead in bovine milk in the mining area of the Caudal River (Spain). Environmental Monitoring and Assessment, 184 (7), 4029–4034.
- 6. Grüner, M., Filajdić, M. (1993): IDF Standard 50 B:1985. Mlijeko i mliječni proizvodimetode uzorkovanja. Mljekarstvo 43/3. Zagreb. 223-257.
- 7. Isaac, C.P., Sivakumar, A. and Kumar, C.R. (2012): Lead levels in breast milk, blood plasma and intelligence quotient: A health hazard for women and infants. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88, 145-149.
- 8. Iwegbue, C.M., Nwozo, S.O., Ossai, E.K. and Nwajei, G.E. (2008): Heavy metal composition of some imported canned fruit drinks in Nigeria. American Journal of Food Technology, 3, 220-223.
 - 9. JMP-IN 7.0 (2007). The statistical Discovery SoftwareTM. SAS Institute.
- 10. Jović, V. (1963): Teški metali u mlijeku i mliječnim proizvodima, Tehnološki fakultet Zagreb.
- 11. Licata, P., Trombetta, D., Cristani, M., Giofrè, F., Martino, D., Calò, M., Naccari, F. (2004): Levels of "toxic" and "essential" metals in samples of bovine milk from various dairy farms in Calabria, Italy. Environment International, 30(1), 1–6.
- 12. Malhat, F., Hagag, M., Saber, A., & Fayz, A. E. (2012): Contamination of cows milk by heavy metal in Egypt. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 88 (4), 611–613.
- 13. Mason, J.B. (2008): Vitamins, trace minerals and other micronutrients. In: Goldman L, Ausiello DA (eds) Cecil Medicine. 23 rd ed. Philadelphia. Saunders Elsevier. e225:1-10.
- 14. Namihira, D., Saldivar, L., Pustilnik, N., Carreón, G.J. and Salinas, M.E. (1993): Lead in human blood and milk from nursing ëomen living near a smelter in Mexico City. Journal of Toxicology and Environmental Health, 38, 225-232.
- 15. Recommended Dietary Allowances: 10th Edition (1989): Subcommittee on the Tenth Edition of the Recommended Dietary Allowances, Food and Nutrition Board, Commission on Life Sciences, National Research Council. ISBN: 0-309-53606-5, 302. National Academy Press Washington, D.C.
- 16. Mohammad Rezaei, Hajar Akbari Dastjerdi, Hassan Jafari, Ali Farahi, Arman Shahabi, Hossein Javdani, Hossein Teimoory, Mohammad Yahyaei, Ali Akbar Malekirad (2014): Assessment of dairy products consumed on the Arakmarket as determined by heavy metal residues. Health. Vol.6, No.5, 323-327.
- 17. O'Dell, B.L., Sunde, R.A. (1997): Introduction. In: Handbook of nutritionally essential mineral elements. Marcel Dekker Inc., New York. P. 1-12.
- 18. Zamberlin, Š., Antunac, N., Havranek, J., Samaržija D.(2012): Mineral elements in milk and dairy products. Mljekarstvo 62 (2):111-125. Zagreb.

Corresponding author, e-mail: Xhavit Ramadani, xhavit.ramadani@uni-pr.edu

SAFFRON – THE KING OF SPICES Elena Ivanovska, Zivko Jankuloski University "St. Kliment Ohridski", Faculty of biotechnical sciences - Bitola, Macedonia

Abstract: In the past, spices used to be expensive as gold. Because of them many wars were fought. For someone they represented heaven and for someone precipice but the truth is that they were a symbol of wealth and power. Jack Turner in his book "Spices: History of a temptation", writes about their influence on humans desire and actions. Today the privilege to be called the most expensive spice in the world has the spice called "Saffron", often referred to as the king. One kilogram saffron is more expensive than a kilogram of pure gold. Considering these features of the saffron I have decided to elaborate the topic: "Saffron- the king of spices". This paper is about the origin, spread, description of the plant, nutrition value production (what kind of soil manages, necessary conditions, time of harvest, method of storage, drying...) Practical application of saffron as spice, use of the saffron in Republic of Macedonia.

Key words:saffron,spices,benifits of saffron, Crocus sativus.

Introduction

In the past, spices were as expensive as gold. For some, spices represented a Paradise, for others, the road to perdition, but they were potent symbols of wealth and power, and the wish to possess them drove explorers to circumnavigate the globe—and even to savagery. The influence of spices on human desires and actions is written by James Turner in ,Spice-History-Temptation'.

Saffron, Crocus Sativus Linnaeus, is a gene in the family Iridaceae. Pronounced "SAF-ruhnoxidase enzymes saffron has been used for thousands of years for seasoning, fragrance, dye, and medicine. The stigmas of the flower are harvested and processed by hand, which is very labor intensive and the reason why Saffron is considered the world's most expensive spice.

True saffron is considered a domesticated plant that has only a few related species growing in the wild. This makes it difficult to pinpoint its exact origins, thus, some food historians believe it is native to the area known as Asia Minor (the westernmost protrusion of Asia, which makes up the majority of what is today the Republic of Turkey) while others have the opinion that it originated from ancient Persia (modern day Iran).

Saffron is called za-faran (Arabic), fan huang hua (Mandarin), safran (French and German), zaaffran/kesar (Hindi), safuran (Japanese), acafrao (Portuguese), shafran (Russian) and azafran (Spanish). Saffron is also known as rose of saffron, crocus, and hay saffron.

History of Saffron

Saffron was firstly documented in an Assyrian botanical reference compiled under Ashurbanipal, an Assyrian king (who reigned from 668-627 BC. The earliest recordings of saffron in Greek culture date back to Bronze Age (3200-600 BC). A saffron harvest is shown in the Knossos palace frescoes of Minoan Crete, which depicts the flowers being picked by young 102

girls and monkeys Saffron's appearance in South and East Asia has various accounts of how and exactly where it first arrived but the earliest Persian records suggest that after ancient Persia conquered Kashmir they had saffron and various spices sent to them to stock their newly built gardens.

The first Persian saffron crocus corms were transplanted to Kashmiri soil and were harvested prior to 500 BC. Saffron was also favored by Alexander the Great (356 - 323 BC) and his forces during their Asian campaigns. Saffron was added to teas and used to make saffron rice. Alexander also had saffron added to his bath water as he came to believe that it help heal his many wounds suffered in battle.

One of the earliest references to the use of saffron in Ancient Egypt had it used by Cleopatra (69 BC - 30 BC) and other Pharaohs as an aromatic and seductive essence. Because Egypt does not have the correct climate to grow the flower this also suggests that it must have been brought to the area from further north or the Persian Empire. Saffron was introduced into Spain by the Moors who are credited with planting it throughout the southern provinces of Andalucia, Castile, La Mancha, and Valencia. This exotic spice is a native of Southern Europe and today cultivated worldwide in many countries, particularly in Spain, Italy, France, Greece, Turkey, Iran, and in the Indian state of Jammu and Kashmir.

Saffron nutrition facts

The Crocus sativus plant grows to about 15-20cm in height and bears lavender colored flowers during each season which lasts from October until November. Each flower features perianth consisting of a stalk, known as "style," connecting to three "stigmas" or threads to the rest of the plant. These orange-yellow colored stigmas along with the "style" constitute "saffron" a prized condiment spice. Good saffron crop production demands cold, dry climate with well-drained rich fertile soil and irrigation facilities or sufficient amount of rainfall. The flowers harvested during the early-morning hours and soon their stigma separated, allowed to dry, and packed for marketing.

Saffron has a distinct flavor that comes from chemical compounds in it such as picrocrocin, and safranal. It also contains a natural carotenoid chemical compound, crocin, which gives saffron its golden-yellow hue. These traits along with its medicinal properties make it a valuable ingredient in many cuisines worldwide.

Saffron tastes bitter and contributes a luminous yellow-orange coloring to foods. Because of the unusual taste and coloring, it adds to foods, saffron is widely used in Persian, Arab, Central Asian, European, Indian, Moroccan, and Cornish cuisines. Confectionaries and liquors also often include saffron. Medicinally, saffron has a long history as part of traditional healing; modern medicine has also discovered saffron as having anticarcinogenic (cancer-suppressing), antimutagenic (mutation-preventing), immuno-modulating, and antioxidant-like properties. Saffron has also been used as a fabric dye, particularly in China and India, and in perfumery. Recent studies have shown the beneficial effects of saffron in depression, premenstrual syndrome (PMS), and Alzheimer's Disease.

Saffron, in about 100 grams of its quantity contains 310 kilocalories, 65.37 grams of carbohydrates, 11.43 grams of protein, 5.85 grams of fat and 0mg of cholesterol. Dietary fibre content is 3.9 grams with other minerals like calcium 111mg, copper, 0.328mg, iron 11.10mg, magnesium 264mg and manganese 28mg contributing to its mineral base.

See the table below for in depth analysis of nutrients: Saffron (Crocus sativus), Nutritional

value per 100 g.1

Principle	Nutrient Value	Percentage of RDA
Energy	310 Kcal	15.5%
Carbohydrates	65.37 g	50%
Protein	11.43 g	21%
Total Fat	5.85 g	29%
Cholesterol	0 mg	0%
Dietary Fiber	3.9 g	10%
Vitamins		
Folates	93 μg	23%
Niacin	1.46 mg	9%
Pyridoxine	1.010 mg	77%
Riboflavin	0.267 mg	20%
Vitamin A	530 IU	18%
Vitamin C	80.8 mg	135%
Electrolytes		
Sodium	148 mg	10%
Potassium	1724 mg	37%
Minerals		
Calcium	111 mg	11%
Copper	0.328 mg	37%
Iron	11.10 mg	139%
Magnesium	264 mg	66%
Manganese	28.408 mg	1235%
Phosphorus	252 mg	36%
Selenium	5.6 μg	10%
Zinc	1.09 mg	10%

Health Benefits of Saffron

- Saffron contains several plant-derived chemical compounds that are known to have been antioxidant, disease preventing, and health promoting properties.
- Their flower pistils compose several essential volatile oils, but the most important of them all is **safranal** which gives saffron its pleasant flavor. Other volatile oils in saffron are *cineole*, *phenethenol*, *pinene*, *borneol*, *geraniol*, *limonene*, *p-cymene*, *linalool*, *terpinen-4-oil*, *etc*.
- This colorful spice has many non-volatile active components; the most important of them is α -crocin, a carotenoid compound, which gives pistils their natural golden-yellow color. It also contains other carotenoids, including *zeaxanthin*, *lycopene*, α and β -carotenes. These are important antioxidants that help protect the human body from oxidant-induced stress, cancers, infections and acts as immune modulators.
- The active components in saffron have many therapeutic applications in many traditional medicines as antiseptic, antidepressant, antioxidant, digestive, anti-convulsant.
- This novel spice is an excellent source of minerals like copper, potassium, calcium, manganese, iron, selenium, zinc and magnesium. Potassium is an important component of cell and body fluids that helps control heart rate and blood pressure. The human body uses manganese and copper as co-factors for the antioxidant enzyme, *superoxide dismutase*. Iron is essential for red blood cell production and as a co-factor for *cytochrome oxidases*enzymes.
- Additionally, it is also rich in many vital vitamins, including vitamin-A, folic acid, riboflavin, niacin, and vitamin-C that is essential for optimum health.²

Saffron in the treatment of PMS

The aim of this double-blind and placebo-controlled trial was to investigate whether saffron

¹ Source: USDA National Nutrient data base

http://www.nutrition-and-you.com/saffron.html

(stigma of Crocus sativus L.) could relieve symptoms of premenstrual syndrome (PMS). Double-blind, randomised and placebo-controlled trial. Departments of Gynaecology/Obstetrics and Psychiatry, Tehran and Zanjan University of Medical Sciences. Women aged 20-45 years with regular menstrual cycles and experience of PMS symptoms for at least 6 months were eligible for the study.

Women were randomly assigned to receive capsule saffron 30 mg/day (15 mg twice a day; morning and evening) (group A) or capsule placebo (twice a day) for a two menstrual cycles (cycles 3 and 4). The primary outcome measure was the Daily Symptom Report, and secondary outcome measure was the Hamilton Depression Rating Scale. In this trial, saffron was found to be effective in relieving symptoms of PMS.

A significant difference was observed in efficacy of saffron in cycles 3 and 4 in the Total Premenstrual Daily Symptoms and Hamilton Depression Rating Scale. The results of this study indicate the efficacy of C. sativus L. in the treatment of PMS. However, a tolerable adverse effects profile of saffron may well confirm the application of saffron as an alternative treatment for PMS.³

Saffron and Heart Disease Protection

Antioxidants in saffron tea can reduce the risk of cardiovascular diseases. The flavonoids, especially lycopene, found in saffron can provide added protection. A clinical trial at the Department of Medicine and Indigenous Drug Research Center showed positive effects of saffron on cardiovascular diseases. ⁴ The study involved 20 participants, including 10 with heart diseases. According to the Indian Journal of Medical Sciences, all the participants showed improved health, but those with cardiovascular diseases showed more progress.

In addition, saffron has been found to be the richest source of riboflavin. Due to the presence of crocetin, it indirectly helps to reduce cholesterol level in the blood and severity of atherosclerosis, thus reducing the chances of heart attacks. It may be one of the prime reasons that in Spain, where Saffron is consumed liberally, the incidence of cardiovascular diseases is quite low. The crocetin present in saffron is found to increase the yield of antibiotics. Two compounds of safranal are supposed to increase antibacterial and antiviral physiological activity in the body.

In conclusion, saffron helps reduce the risk of heart diseases by strengthening the blood circulatory system. Rich in minerals like thiamin and riboflavin, saffron promotes a healthy heart and prevents different cardiac problems.

The above facts about Saffron finds that saffron is widely used as a spice, in medicine and in the cosmetics industry and is rightly called the king of spices.

REFERENCES:

- 1. Basker D, Negbi M. The use of saffron. Econ Bot. 1983;37:228–236.
- 2. Verma SK, Bordia A. Antioxidant property of Saffron in man. Indian J Med Sci. 1998;52:205–207.[PubMed]
 - 3. USDA National Nutrient Database
 - 4. https://www.amazon.com/Spice-History-Temptation-Jack-Turner/
 - 5. http://www.nutrition-and-you.com/saffron.html
- 6. https://www.researchgate.net/publication/5580003_Crocus_sativus_L_saffron_in_the_treatment_of_premenstrual_syndrome_A_double-blind_randomised_and_placebo-controlled_trial
 - 7. http://www.spicesinc.com/p-286-saffron.aspx

e-mail: elena-ivanovska@live.com

³ https://www.researchgate.net/publication/5580003_Crocus_sativus_L_saffron_in_the_treatment_of_premenstrual_syndrome_A_double-blind_randomised_and_placebo-controlled_trial

⁴ Verma SK, Bordia A. Antioxidant property of Saffron in man. Indian J Med Sci. 1998;52:205–207. [PubMed]

⁵ Basker D, Negbi M. The use of saffron. Econ Bot. 1983;37:228–236.

COOLING FOOD INDUSTRY

Simona Gadjovska, Vangelica Jovanovska
Faculty of biotechnical science-Bitola,
University St.Climent Ohridski-Bitola, Republic of Macedonia

Abstract

Cooling is widely used in various fields of industry, and is important in the food industry. The application of cooling in the food industry, is primarily in terms if providing the condition for reduction of degradation processes in food produces and products. It describes the structure of technological operations in cold treatment by cooling of food products with a sequence of execution of operations are also described and how the cooling of foods and products, the choice of cooling is dependent on the type and characteristics of the product which cooled, and the technological purpose of chilling. It will also be explained application of freezing in the food industry. In application are different ways providing for the freezing normally using different types of equipment.

Key words: cooling, food industry

1. Introduction

The application of cooling in the food industry, is primarily in terms of providing the conditions for reduction of degradation processes in food products and items. This enables their long-term storage without significantly diminishing their biological value, nutrition, taste, smell, color and the like. Except for an increase in the duration of food products and products cooling is used for optimal management of various technological processes such as fermentation in the brewing, maturing of meat and some meat products, in obtaining chocolate and processing of chocolate products, cryogenic milking etc. Keeping food and products at low temperatures will be successful if the temperature mode supports continuous without interruption since the moment of consumption. In addition, it is sufficient and short-lasting increase in temperature of the product to reduce its quality. From the foregoing, the need to create a cooling chain consisting of different types of coolers that provide technological needs in keeping the goods and products.

The basic division of refrigerators is in relation to the purpose of the function the same as:

- 1. Production
- 2. Location
- 3. Trade base
- 4. Cooling ports
- 5. Trucking in Trade Network
- 6. Household refrigerators
- 7. Trucking vehicles

Also, the division of refrigerators can be done with respect to a number of other criteria, as in the type of products that treat conditions that support the type of cooling installations apply.

2. Basic technological operations in cold

The structure of technological operations in refrigerators for cooling treatment of food products and the sequence of the operations are reduced to:

- Taking products and products

Cooling

- Freeze
- Warehousing and storage of chilled or frozen products and products
- Shipping and Transportation

In this important and technological operations:

- Warming of chilled food products and products
- Defrosting frozen products and products

The equipment required for realization of the mentioned technological operations down to two main groups:

- 1. Motor vehicles and devices to feature the implementation of loading, unloading and transportation of goods and products
- 2. Cooling plant and equipment in order to realize and ensure the required technological regimes in cooling, freezing, storing and keeping food products items.

In this application of the individual types of refrigeration plants depends on a number of factors such as the type and capacity of the refrigerator, the type of products and the products that treat regimes should be provided support.

3. Taking products and products

Admission products and items are directly related to the following stages of treatment products and products with cooling. When it is essential that the preparation of products and products for further treatment, in terms of classification, packaging, or palliating preparation of articles for further treatment. Of particular importance in receiving the control products and products with further treatment should be provided only for quality products and items.

4. Cooling of foodstuffs

Cooling of food products and end products to a temperature higher than the freezing temperature of the juice product. With cooling of food products and items inhibit biochemical processes and activity and reproduction of microorganisms. This increases the duration without significant disruption of the biological value of goods and products, nutrition, taste, smell the paint. The final temperature of the cooled products and products usually in the range of supports (-2) to (+5) °S. Cooling product is performed directly after their production, at a certain temperature and humidity in the refrigeration space. Cooling is a process in which it takes heat from food products and items which are reducing the temperature to a temperature approaching krisko temperature.

The process of cooling influence:

- 1. The properties of the product that is cooled as its size, shape, size, packaging, etc. initial temperature.
- 2. The type and properties of the coolant, such as temperature, speed, thermo physics properties etc.

Methods of cooling

5. The methods of cooling food products and products can be listed according to:

- 1. Air
- 2. In a liquid environment
- 3. With ice or mixtures of salts and ice
- 4. Gases
- 5. sublimation of CO2

The choice of cooling is dependent on the type and characteristics of the product which is cooled, and the technological purpose of cooling.

6. Procedures for cooling

Cooling air is implemented mostly in chambers or tunnels for cooling. Chambers for cooling where cold air is used as an intermediate medium for cooling the products can be realized in

different ways. Mode which supports the cooling chambers for food products is a limit of -2 to +2 °S 90% humidity and air velocity 0,5-2 (3M/s). In enclosed chambers with air circulation cooling air is cold air. Air circulation is provided by fans. The distribution of air in the cold storage can be realized with no channel or channel network.



← image 1

Cooling tunnels as compact units with intensive air circulation. In these plants cooled air mixes with cooler air through vents and goes through tunnel where the products hang on hooks, placed on pallets, etc. For air circulation using fans. The tunnels can be performed by periodic or continuous mode. Application has a so-called indirect cooling which is commonly implemented with cold surface. As a refrigerant are commonly used water and air with the use of water can be realized more intensive cooling of the air.

7. Duration of Cooling

The duration of the process of cooling products envy many factors:

- 1. The type of products and the items and their physical characteristics
- 2. Geometric shape and thickness
- 3. The initial and final temperature of the product that cools
- 4. Nature, the temperature and speed of the cooling environment

The duration of cooling affect physiological processes like breathing in fruit and vegetables bound with using oxygen and separation of CO2.

8. Freezing of food products and items

Freezing is a process where the discharge of heat from food products and items and reduce their temperature under krisko temperature be implemented partially or completely freezing water containing products. In the food industry freezing apply to: preservation of food products and their long-term storage, concentrating the juice, wine, etc., production of some foods (ice cream, fruit yogurt, fruit puree, etc.), drying the food products where the water from solid state transforms into gas state.

9. Methods of freezing

In application are different ways providing for the freezing normally using different types of equipment. Depending on the cooling medium such ways can be divided according to:

- 1. Freezing air
- 2. Freeze in liquid medium
- 3. Freezing the gas liquids

10. Plants and equipment for freezing

The food processing industry for freezing food products and products use different kinds of plants and machines for freezing. Most general division therefore may be made against:

- 1. Facilities and equipment to freeze intensive forced movement of air in various performances tunnel freezer.
- 2. Plants and apparatus for freezing a liquid medium
- 3. Plants and equipment for freezing with liquefied gases
- 4. Plant and apparatus for freezing fluidized bed

5. Contact very common appliances

11. Requirements placed on products during storage and storages are as follows:

• Meat in carcasses, halves and pieces of slaughtered poultry. Well cleared from the blood, no traumatic parts and pieces also carefully parted, be prepared with regard to needs.

• Table 1.

- 1	uoi c 1.		
kind of meat	temperature	Preparation	durability
beef	4	unpackaged	10-14 weeks
			WEEKS
	-1,5 до 0	unpackaged	3-4 weeks
	-1,5 до 0	packaged	9 weks
pork	4	unpackaged	8 days
	-1,5 до 0	unpackaged	3 weeks
lamb and sheep	4	unpackaged	1-2 weeks
элсер			2.4
	-1,5 до 5	vacuum	3-4 weeks
		packaged	
beef	4	unpackaged	6-8 days
	-1,5 до 0	unpackaged	3 weeks

- Fish be well cleared without any wounds and traumatic injuries
- Eggs be free from defects with clean shells previously adequately checked, packed in carton standard, suitable for further storage.
- Milk and dairy products to a suitable clean and healthy carton.
- Fruit is in proper ripe, well preserved without scratches and injuries, respectively bottled in a clean and healthy carton

12. Warming and defrosting of food products and items

Before the presentation of food products and items of refrigerators is

necessary on them to perform special technological preparation that amounts to: a warming of chilled products and items and defrosting of frozen foods and products.

13. Shipping and Transportation

Characteristics in cooling, freezing, storing and keeping foods and products.

- Modes and duration of storage for food products
- □ For various food products and products proofs based on examinations of the changes and the reasons that cause it. With meticulous organic examination and chemical microbiological testing can determine the degree of durability of products, and products based on it can be determined to some extent the possibility for the duration of their storage. Accurate determination of the duration of storage of individual products and items is connected with difficulties in terms of many and also by nature different influential factors.

14. Conclusion

From being mentioned above conclusion can be Cooling is widely used in various fields of industry, and is important in the food industry. The application of cooling in the food industry, is primarily in terms if providing the condition for reduction of degradation processes in food produces and products.

15. Used literature

1. Paper technique and technology of cooling and heating

IDENTIFICATION OF SALMONELLA SPP. IN COW FRESH MILK DURING THE PRODUCTION OF CRAFT ICE-CREAM

Alush Musaj¹, Valdet Gjinovci¹, Dilaver Salihu¹, Bahtir Hyseni²

- 1. University of Mitrovica "Isa Boletini" Faculty of Food Technology, Mitrovicë, R. Kosovo
- 2. Yeditepe University, Graduated School of Natural and Applied Sciences, Istanbul, Turkey

Abstract

Ice-creams are delicate products, which are produced from cow milk and other addition like sugar, milk fat, and solid material without fat, fibers from fruits, vitamins, minerals, proteins from egg and other additives for aroma and texture improvements. All this nutrients are as factors of cofactors for growing and development of microorganisms.

During this research, XLD, BGA medium are used for identification and confirmation of Salmonella spp. Amount of the sample taken for research is 25g or 25cm³ and 37°C is used as incubation temperature for 24 or 48h depend on agar. From results is shown that in ice-cream produced with milk which was produced from non-regular pasteurization process in two agars Salmonella spp. was present, while in the ice-cream produced from regular pasteurization process no Salmonella strains were identified.

Key word: Milk, Ice-cream, temperature, pasteurization

INTRODUCTION

In food products, the presence, resilience and multiplication of Salamonella of various serotypes is more favorable, especially in unprocessed milk, and its derivatives, which will cause epidemic outbreaks when they are contaminated with Salamonela spp. Good understanding of Salmonella resistance is of great importance not only in medicine but also in the food industry, especially in dairy, eggs, meat, canned and poultry farming centers. Propagation and solemnity of Solomon should be taken into account in the selection of water resources, not only for humans, but also for animals, especially for dairy cows, which may cause a strong outbreak and spread of Salomonelazes infection. Salomonelous diseases are seen as special infections in the patient, but they are also seen in the form of food poisoning caused by the use of contaminated foods with Salomonela. This was due to 256 outbreaks observed in England in 1984, of which 181 or 71% were caused by Salomonela. During the 1980s and 1980s, there were isolated sources in Italy from 7,514 cases that were exonerated by the Superior Sanita Institute of Rome. There has been an increase in cases in Germany and elsewhere. According to G.K.Kovalev [1982] the number of

smudged Salomonelazes in recent years in the world has grown 7-9 times. It has been noted that the addition of "minor" salmonella is accompanied by a reduction of intestinal fatigue and parathyroid A and B. These few cases in recent years are related to the extent of hygiene conditions, the centralization of drinking water, the regular size Stalls and channeling them.

MATERIAL AND METHODS

Salmonella spp bacteria are round-shaped, round, oval, 2-4 micron, 0.5 micron-long oval end germs. With few exceptions, vaginal scattering throughout the body does not form spores or capsules Dye with the gram method. Grow well in aerobic and semi-aerobic conditions at 15-43 °C. Most bacteria of this genus die for one hour at 55 °C and for 5 minutes at 85 °C. Salmonella is good for low temperatures where they can be multiplied. Consequently, S.chalores suis in agar fields at temperatures of 0 °C died after 142 days. So Salmonella can spend the winter easily in outdoor environments. These bacteria have a tendency to drought, dry fertilizers where 80-90 days live, while in dry feces for up to 185 days. Salomonelat live in seabed waters, with fecal conditions, and especially during dairy milking on unbroken farms, storing milk in poor hygienic conditions.

Salmonella spp. Poses an important cause for the outbreak of disease in humans. The most common strains of these diseases are serotype enteriditis and typhimurium.

In accordance with the requirements of Dir. 92/46 / EEC and 94/71 / EC cow's milk should meet the following standard: spp. (Ml) n = 5 m = 0 M = 0 c = 0.

Salmonella spp. Causes people to develop 12 to 17 hours after the human exposure to the infected milk. The symptoms are not very tough but they are manifested by diarrhea, abdominal pain and fever. Most cases occur without hospitalization, while few individuals require the replacement of fluid lost with injected electrolytes. (Bizena, 2011).

RESULTS AND DISCUSSIONS

The prevalence of Salmonella spp. Was reported in the samples taken from the pasteurized milk tanks. Studies show that Salmonella spp. Was detected in 0.17 to 8.9% of the tanks tested, indicating that its presence is widely present in unpasteurized milk. Salmonella spp. It is proven that it is destroyed by pasteurization.

The tablets are placed at a temperature of 37 ° C and stay at night 18-24 hours.

After 24 hours of cultivation, we find that in crude milk we have the presence of bacteria in both nutritional sites. While in base and ice culture we do not have the presence of bacteria, because the base has been pasteurized. This is because the pasteurization stifles the bacterium of Salmonella spp.

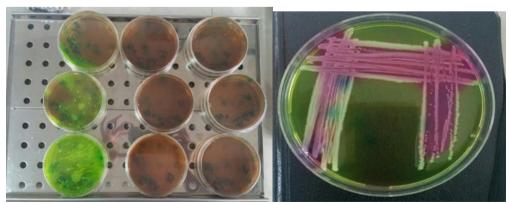


Figure 1. Salmonella Presence in BGA Nutrition Sites, and Salmonella Colonies at BGA

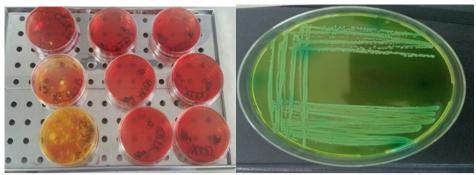


Figure 2. Presence of bacteria on XLD nutritional sites, and Salmonella colonies in XLD

From the Petri dishes where we have the presence of bacteria by yeast, we get little culture with the presence of bacteria and easily do some lines with the XLD and BGA plates.

The Salmonella spp colonies on the BGA plate cause the color of the terrain to be red in pink, while the Salmonella colonies in the XLD are white.

The conclusion is focused on the isolation of Salmonella spp in milk, bases and ice cream under laboratory conditions in accordance with ISO-6579 standard, resulting in Salmonella's presence in fresh milk.

Two XLD and BGA nutrient media have been used in the research, which are prepared according to the manufacturer's description. Throughout the practical work, we have come to the following results and discussions as a result of the process of isolating Salmonella spp in ice cream.

Table 1. Results obtained from fresh cow's milk.

	Color	Result	Comment	Standard	The samp	ling plan
					n	С
Morphology in XLD	Reddish, and colonies are white in color	Positive	We have Salmonella presence spp	EN/ISO6579	5	0
Morphology in BGA	Bright green and colonies are red	Positive	We have Salmonella presence spp	EN/ISO6579	5	0

From the results obtained we see that the morphology of the XLD is reddish compared to that of the BGA that got a glossy green. Both the colonies of both morphologies differed from the white XLD compared to the red BGA.

The results of both morphologies were positive and the comments resulted in Salmonella's presence.

Table 2. Results obtained from ice cream bases or dough

	Color	Result	Comment	Standard	Th samp pla	ling
					n	c
Morphology in XLD	Reddish	Negative	We do not have Salmonella spp	EN/ISO6579	5	0
Morphology in BGA	Brown	Negative	We do not have Salmonella spp	EN/ISO6579	5	0

From the results obtained from ice cream bases or dough for two morphologies in XLD we encountered reddish color while in morphology in BGA we encountered brown color. The results of both morphologies were negative as the comments resulted without the presence of Salmonella.

CONCLUSION

Based on the results of analyzes for the isolation of Salmonella spp in fresh milk, we have come to the following conclusions and recommendations:

Samples analyzed in crude milk resulted in the presence of bacteria in both nutritional sites;

In the cultures of the base and the ice cream we have no presence of bacteria, because the base has been pasteurized. This is because the pasteurization stifles the bacterium of Salmonella spp. Based on laboratory work, the results obtained were satisfactory at a high level.

RECOMMENDATIONS

Competent institutions should work on farmers' awareness on farm hygiene because bacteria were present only in crude milk.

We recommend the application of farm PMH to reduce the presence of microorganisms in fresh crude milk;

In the end we recommend the application of PMH in ice cream processing factories in order to produce satisfactory results as the case in our research.

REFEREMCES

- 1. Alexander, RJ. (1999). Sëeeteners nutritive. Eagan, MJ.
- 2.Alford, J.A. and Knight, N.L. (1969). Applicability of aeration and delayed addition of selenite to the isolation of salmonellae. Applied Microbiology 18.
- 3. Arbuckle, W.S. (1986). Ice Cream. New York.
- 4. Battaglia, E. (2008) Elementi di Fisiologia e Scienza dell'alimentazioni.
- 5.Bizena, B. (2011). Higjiena e ushqimeve me origjinë shtazore. Tiranë.
- 6.Clarke, C. (2004). The science of Ice Cream. RSC.
- 7. Curiale, M.S., Gngar, V. And Gravens, C. (1997). VIDAS enzyme-linked flourescent immunoassay for detection of Salmonella in food: collaborative study. Journal of AOAC International.
- 8. Dunne, L.J. (2009). Nutrition Almanac. Graw Hill.
- 9.Marshall, RT. (2013). Ice cream and frozen desserts, Manufacture. In: Mnufacturing yougurt and fermented milks. Ames, IA.
- 10. Prifti, D. (2007). Mikrobiologjia ushqimore. Tiranë.

MOST OFTEN USED HEAT EXCHANGERS IN THE FOOD INDUSTRY AND FORMING A PRECIPITATE AS NEGATIVE SIDE IN THEIR FUNCTIONING

Keti Hristovska, Vangelica Jovanovska
Faculty of biotechnical science-Bitola,
University St.Climent Ohridski-Bitola, Republic of Macedonia

Abstract

Pasteurizers of tehnical aspect is heat exchangers which are widely used in milk-processing capacities. With their help is happening proces of pasteurization in order to prolong the shelf life of the products. In milk-processing capacities are meet plate and tubular pasteurizers which are characterized with certain performances, but their negative side is forming a precipitate which affect in big part in quality in product and consumption of energy.

Key words: pasteurization, pasteurizers, plate pasteurizers, tubular pasteurizers, sediment

1. Introduction

In our daily life we meet various food products and goods, produced by different companies and made in various ways. All consumers prefer that food is prepared by certain standards of quality, while nutritional values be maintained. Food is exposed on microbiological contamination and therefore in most cases food is treated on high temperature with purpose for inhibition of growth, development and destruction of microbial flora. Existence of microbial flora in food is causer on process of boiling and spoilage of food. Long ago in 1862 process of pasteurization was implemented for the first time by French chemist and chemist and biologist Louis Pasteur. Primary goal of pasteurization is exposure of goods on high temperature, but under the point of boiling on that product with purpose to destroy only some of existing pathogenic bacteria and microorganisms and reduce the enzyme activity in that product. Such process is mostly present in milk industry, because milk is biological secretion of mammary gland in mammals and It contains more than 90 different substances necessary for normal processes in human body. In process of pasteurization most sophisticated and modern heat interchanged devices are used, so called pasteurization devices. Process of pasteurization is most dependent by level of resistance on heat of certain microorganisms in food, as well as of sensibility of that same food product. In this manner there are two kinds of pasteurization:

- -pasteurization on high temperature in short time (HTST),
- -pasteurization on low temperature in longer time, or treatment of extended shelf life (ESL)

Pasteurization of milk was suggested by Franz van Soxhlet in 1886, with purpose to prevent from diseases like: tuberculosis, diphtheria, brucellosis and for destroy harmful bacteria like Salmanalla Listeria Stanbuloscogus auraus and Espherichia coli among others. Thus scientifically 114

2. Plate heat exchanger

Number of companies exist on market that produce pasteurization devices with different capacity of production, performance and price. Not always most expensive pasteurization device is better to include in production. Pasteurization devices are heat exchangers from technical aspect, but dependent of their construction most used are plate and tubular heat exchangers.

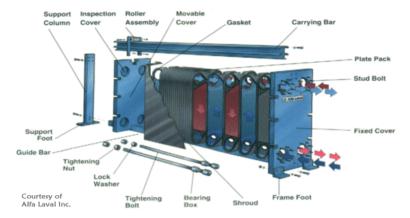


Fig.1: Elements of plate heat exchanger

Plate heat exchanger contains certain number of sheets made of stainless steel joined in one frame. In that frame only one section can go on (heating) or more sections during different levels of processing (preheating, heating, temperature maintenance and cooling). During that exchange of heat is done by transport of it between two media on stainless steel. This is great advantage towards conventional heat exchangers, since the exchange of heat is done over greater surface, so that transfer of heat is facilitated and speed of temperature exchange is increased.

Sheets are made of stainless steel because of its durability on high temperature and its resistance of corrosion. Construction of sheets is such that allows optimally efficient heat transfer. The sheets are fastened to the frame and touching points of wavy parts form through channels that allows fluid movement. The distance between sheets, or size of channels is about 1,3-1,5 mm. Placement affect in that way forming of composition of parallel channels with double sided flow of fluids. Attention to be paid on maintaining turbulent flow of fluids, because high degree of turbulences helps to low rates of flow and coefficient of transfer of high heat.

3. Tubular heat exchanger

The construction concept of tubular heat exchangers (Image 2) is by use of eccentrically mounted pipes through which flows one fluid, while other fluid is in chamber around pipes with its purpose for heating or cooling by process of transfer of heat between two fluids (Image 3). Attention should be paid that the pipes should be made of stainless metal or different substance characterized by high coefficient for transport of heat. Also tubular pasteurization devices can work on principle of purification and re-heating of flowing media used for heating or pasteurization of food product. In comparison with plate pasteurization device advantage is that the process is done in much shorter time period because of circulation of both media which can be in same or opposite direction.



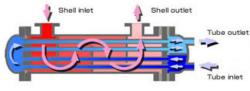


Fig. 2 Fig. 3

4. Forming of sediment

During thermal processing of milk comes to degradation of proteins and their accumulation on surfaces of pasteurization devices. According Burton (1988), occurrence of sediment and its control contribute for increase of costs, energy, time to maintain, loss of production and quality change of products. Sediment increase the wall thickness, and it contains materials with low thermal conductivity of metal sheets. Further this sediment considerably reduces the rate of heat transfer. Occurrence of sediment instantly leads towards reduction of free space between sheets and lower flow of fluids, which results by great spent of electric energy. pH value of products have certain role on forming sediment. But, we can conclude that by reducing of pH value sedimentation is increasing, or that is inversely proportional.

For cleaning of pasteurization devices from this problem great investments are needed. This is additional problem for milk processing capacities.

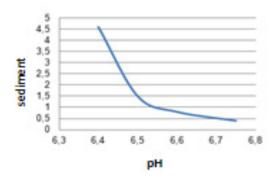


Fig. 4: Variation of the amount of sediment formed depending on pH-value of milk

5. Conclusion

From being mentioned above conclusion can be made that pasteurization is a necessary process in manufacturing industry, and particular in milk industry primarily because of great benefits by its use. As benefits we find are obtaining quality milk and quality milky – sour products without impact of its chemical composition and characteristics, reduce of number of present microorganisms and their fully destroy, as well as extending of shelf life of this products. Dependent of the amount of production, exterior characteristics, amount of energy spent and available funds for profitability, each milk manufacturing company make its own decision of what kind of heat exchanger will implement in their producing process. Despite number of benefits that this pasteurization devices possess yet their greater shortage is forming of sediment, that affect on producing process, spent of electric energy, large investments for its elimination and in the end biggest problem change of composition of food products.

Literature

http://www.ovobel.com/images/filelib/plate_pasteurizers.pdf

http://www.ovobel.com/images/filelib/uht_triple_tube_pasteurizers.pdf

http://www.redaspa.com/en/sectors/juice-and-drinks/pasteurisation-2/plate-pasteurizers/

http://www.iec-il.com/dairy1.aspx?gclid=Cj0KEQjw2fLGBRDopP-

vg7PLgvsBEiQAUOnIXEfDp01GZe1uMQmyacW34ZMILXcq19yku56IAiMOvG0aAiY58P8HAQ

http://www.interupgrade.com/en/products/modules/pasteurizers

http://scindeks-clanci.ceon.rs/data/pdf/1450-5029/2004/1450-50290404087B.pdf

http://www.gold-bar.co.il/new/products/heat-exchangers/plate-heat-exchangers/#Type info

http://www.impletum.zavod-irc.si/docs/Skriti dokumenti/Tehnologija mleka-Bajt.pdf

THE IMPACT OF DIFFERENT STARTER CULTURES ON SALT CONTENT DYNAMICS IN THE PROCESS OF WHITE BRINED CHEESE PRODUCTION

Emilija Srbinovska, Borche Makarijoski, Gordana Dimitrovska, Vesna K. Hristova¹;

Mentor: Prof. Presilski, PhD University "St. Kliment Ohridski" Bitola, Faculty of biotechnical sciences- Bitola, R.Macedonia,

Abstract

White brined cheese is a traditional product with specific taste and quality parameters. The examination was done during 2017 in a small farm in R. Macedonia. In this research work the influence of three different starter cultures of three white brined cheese variants (A, B, C) has been examined regarding the salt content dynamics. The starter culture in variant A (SMCH - 5) contained following bacteria strains: *Lb. bulgaricus*, *Str. thermophilus* and *Lb. acidophilus*. In the variant B (Choozit Feta A) the follow bacteria strains were included: *Lac. lactisssp. lactis*, *Lac. lactis* ssp. *cremoris,Str. thermophilus*, *Lb. bulgaricus* and *Lb. helveticus*. The variant C (MOTC 092 EE) was a combination of the strains: *Lac. lactis* ssp. *lactis*, *Str. thermophilus*, *Lb. bulgaricus*, *Lb. helveticus* and *Lb. casei*. The impact of the above mentioned three different starter cultures was determined over the salt content during the process of ripening of the white brined cheese.

Key words: white - brined cheese, starter cultures, salt content, dynamic

Introduction

One of the most widely produced cheese types in the Mediterranean, South-east European and Middle Eastern countries is white brined cheese (Mazahreh et al, 2009). It can be said that cheese is a fermented food product in which lactose is converted to lactic acid by the action of bacteria. The strains of lactic acid bacteria used to acidify milk are carefully selected and added to milk as a starter culture.

Macedonian white cheese is a brined cheese variety with a semihard or soft texture. The main characteristic of this cheese are high acidity, sharp and salty flavor. (Smiljanić et al, 2014). It is white coloured and close textured. Generally Macedonian white brined cheese is made from cow's milk. A wide range of cheese varieties with different flavours can be produced from the basic ingredients (milk, starter culture, salt and rennet). The specificity of white brined cheese is that the ripening occurs in salt brine, usually for two months. (El Soda et al., 2003).

The concentration of salt content in white brined cheese is very important. Salt slows the development of the special bacteria used in the cheesemaking process. Without salt these bacteria would multiply uncontrollably and cause the cheese to spoil quickly. Salt also speeds up the release of whey from the curd. It acts as a preservative, preventing the growth of undesirable bacteria. This is essential for the safety of cheeses, particularly those with a longer shelf life. Salt is important in helping the curds to mature. A lack of salt would prevent the curds from maturing,

meaning cheese will remain in its raw state and be inedible. The average salt concentration in white brined cheese is between 2.5-4.0%.

Material and methods

For this survey the white brined cheese was produced from pasteurized cow milk in a small local dairy plant, in Bitola, R. Macedonia. The milk that is used for manufacturing of white cheese has had the following chemical composition: 12.24% total solids, 3.60% fat, 3.55% protein, 0.66 % ash, and 4.43% lactose. The pH of the milk was 6.55. The white brined cheese was manufactured according to modified protocol for white brined cheese production (**Ozcan et al. 2012**). Three different types of starter cultures were used in order to determine their influence on salt content dynamics in the process of white brined cheese production. Three variants of white brined cheese were produced. Each variant of cheese differ by the starter cultures that were used in production process (Var. A - SMCH – 5, product by LB Lactis – Bulgaria, Var. B- Choozit Feta A- product by Danisco - Denmark and Var.C MOTC 092 EE (produced by Sacco Clerici). The salt content in cheese samples was determined by using standard method by **Sabados (1996)**. Standard statistical method was used for statistical presentation of the analyzed data as well as the F-test for analysis of the variance in tested cheese variants.

Results and discussion

The salting process of white brined cheese is an important procedure in production, which affects on dehydration and microbiological processes, the taste of the cheese, and also inhibits the growth of pathogenic microorganisms, affects the rheological and some other properties during the ripening. Salt diffuses from the outer surface to the interior of cheese pieces, while the water goes in opposite direction.

In this survey the process of cheese salting was performed after the pressing procedure, the pieces of cheese were placed in brine solution 18%, with temperature of 16-18°C and pH of 4.4-4.8 in a period of 12-14 hours. The next day, the pieces of cheese were placed in tin cans and between each row salt was added in order to avoid gluing. The next step was filing the tin cans with 8 % brine solution, with temperature of 16°C and pH of 4.2 to 4.6. The salt that is used for making brine solutions must be microbiologically tested in order to avoid cheese contamination.

The salt content regarding the examined three varieties of white brined cheese is presented in Table 1, 2 and 3, and in Figure 1. According to the results depicted in Tables 1, 2 and 3, it can be concluded that salt content in the white brined cheese (var. A, var. B and var. C) at the first day of production was the following: 2 % (var. A); 2,10% (var. B) и 2,14% (var. C). During the ripening period in all three variants was noticed continuous increase of salt content.

Variant A, at the 10^{th} day had 2.24%, on the 30^{th} day -2.54%, while after 2 months the salt content was 2.84%. Variant B, after 10 days had 2.46%, after 30 days -2.68%, while at the 60^{th} day- 2.90%. The variant C, on the 10^{th} day- 2.48%, on the 30^{th} day -2.70%, while after 60 days - 2.92%.

The presented data are in correlation with the conclusions of **Ružić Muslić et al. (2011)**, who have determined variation of the content of salt from 1.77% up to 5.20% in Sjenichko cheese.

According to **Tratnik** (1998), active acidity of the curd and the chemical composition, have significant impact on the level of absorption of salt in cheese. In fatty cheese, fat globules block the capillary structure of the curd, making it harder for the salt to penetrate in the cheese, and those cheese have lower amount of salt.

Table 1 Salt content. Variant A

	Variant A (SMCH - 5)				
Day	1 day	10 day	30 day	60 day	
Ā	2	2,24	2,54	2,84	
Min	1,80	2,10	2,40	2,70	
Max	2,20	2,50	2,70	3	
Sd	0,158	0,167	0,114	0,114	
Cv	7,906	7,470	4,489	4,015	

Table 2 Salt content. Variant B

	Variant B (Choozit Feta A)				
Day	1 day	10 day	30 day	60 day	
x	2,10	2,46	2,68	2,90	
Min	1,90	2,30	2,50	2,80	
Max	2,30	2,60	2,80	3,00	
Sd	0,187	0,152	0,130	0,100	
Cv	8,909	6,165	4,865	3,448	

Table 3 Salt content. Variant C

	Variant C (MOTC 092 EE)				
Day	1 day	10 day	30 day	60 day	
Ā	2,14	2,48	2,70	2,92	
Min	1,11	1,78	1,99	2,28	
Max	1,31	2,04	2,14	2,49	
Sd	0,114	0,084	0,100	0,130	
Cv	5,328	3,374	3,704	4,465	

Our results compared with the examinations made by **Mateva** (2012) have shown higher values of salt content in cheese. In its analysis, the average concentration of salt content was 3,75%, with extremes of 3.05% to 4.01%.

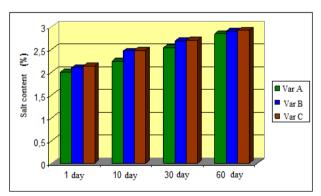


Figure 1: *Salt content dynamics in white brined cheese*

Popović, Vranješ et al. (2011) had similar results in their study regarding the salt content in Sjenichko cheese. They have determined that the average of salt content was 2,8% (minimum 2,5% and maximum 3.1% of salt content) which appears as similar to the results presented in this paper. According to **Anifantakis (1996)**, the average value for salt content in feta cheese was 2.94%, which is quite similar with the results presented in this survey.

A lower value for salt cheese concentration is determined by **Dozet and Maćej (2006)** for Zlatarsko cheese - 2,60%. The salt content is important for normal dynamics of white brined cheese ripening process. Also, it has an inhibitory effect on the starter culture activity. Nonstarter microorganisms can survive higher salt concentration and make significant influence of the ripening process and the formation of white brined cheese sensory characteristics.

The salt concentration of three variants white brined cheese made in this survey is below 3% and it is important for the sale of the products, because nowadays more attention is given to the nutritional and health element. According to numerous polls, more acceptable cheeses for our regions are those with less salt concertation, especially by the younger population.

Table 4. Analysis of variance for the salt content in white brined cheese

••	DIC 1. 1111011y	sis of variance	joi me sam com	citt tit mittee (or tireet ene
	Source	Sum of	Degree of	Variance	F-
	of	squares	freedom		value
	variation	(SQ)	(DF)		
	Total	0,178	14		
	Between	0,018	2	0,009	
	groups	0,018	Z	0,009	ns1,80
	In	0,160	12	0,005	
	groups	0,100	12	0,003	

ns- not statistically significant; * significance level p<0.05;** significance level p<0.01 $\underline{F}_{0.05}$ =3,74 aa p<0,05; $\underline{F}_{0.01}$ =6,51 aa p<0,01

With the use of Fisher's-test statistically significant differences among the tested varieties were not determined, so it can be concluded that the starter cultures do not affect the salt content in white brined cheese. (Table 4).

Conclusion

According to the presented data it can be concluded that starter cultures do not have impact on the salt content dynamics in the process of white brined cheese production. The three variants of cheese had the following value for salt content: Variant A-2,84%, Variant B-2.90% and Variant C-2.92%, after 60 days of ripening period.

References

- 1. Anifantakis E.M. (1996) -Traditional Feta cheese in Feta and related cheese. Edited by Robinson R.K and Tamime A.Y. Woodhead publishing limited. Cambridge, England;
- 2.Dozet N., Maćej O. (2006)- Autohtoni beli sirevi u salamuri. Poljoprivredni fakultet. Beograd;
- 3.El Soda M., Abd El-Salam M.H.(2003)- Cheeses matured in brine, in: Roginski H., Fuquay J.W., Fox P.F. (Eds.), Encyclopedia of Dairy Sciences, Vol. 1, London, UK, pp. 406–411;
- 4.Smilianić, M. et al (2014)-Proteolysis of white brined cheese, Mliekarstvo 64 (2), 102-110
- 5.Mazahreh, A.S., et al, (2009) -The Effect of adjusting PH on stretchability and meltability to white brined Nabulsi cheese. Am. J. Applied Sci., 6: 543-550;
- 6.Матева Н. (2012). Учество на серум-протеините при производство на бело саламурено сирење со ултрафилтрација, Факултет за земјоделски науки и храна, Скопје.
- 7. Најчевска Ц. (2002) Експериментална статистика применета во земјоделските и биолошките испитувања. Скопје;
- 8.Ozcan et al. (2012): Determination of free amino acids in cheese, Mljekarstvo 62(4), 241-250;
- 9. Popović-Vranješ A., Pejanović R., Ostojić M., Bauman F., Cvetanović D., Glavaš-Tribić D., Tomaš M. (2011). Proizvodnja Sjeničkog sira u industrijskim uslovima. Prehrambena industrija Mleko i mlečni proizvodi. Br.1, 47-51.
- 10.Ružić Muslić D., et al (2011). Traditional production and characteristics of Sjenica cheese and Pirot kachkaval. Bulgarian Journal of Agricultural Science 17 (No.5) 664-672
- 11. Sabadoš D. (1996). Kontrola i ocenjivanje kakvoće mlijeka i mliječnih proizvoda. Zagreb
- 12.Tratnik Lj. (1998). Mlijeko tehnologija, biokemija i mikrobiologija. Hrvatska mljekarska udruga. Zagreb

emilija.srbinoska@yahoo.com;

POSSIBILITIES AND PERSPECTIVES FOR INCREASING GOAT MILK PRODUCTION IN THE REPUBLIC OF MACEDONIA

Hristina Shapardanovska, Gordana Dimitrovska

University "St. Kliment Ohridski", Faculty of biotechnical sciences

Abstract

Goat breeding is considered an attractive investment by poor farmers in many developing countries. Goat breeding has many advantages, goats are capable of adapting to various agro-climate, and they are very sociable and independent animals. This paper covers world's goat population size, and state's goat population size from 2010 till 2015. This research paper is based on analysis of relevant data from Official Statistics of the Republic of Macedonia and FAO. The world's goat population was approximately 875, 5 million, but according to the latest statistical data in 2015, in the Republic of Macedonia, the goat population was 88.064, which is about 27% more than 2012. Production and marketing products from goat milk have a great significance in intensive goat breeding in the Republic Macedonia.

Keywords: goat breeding, goat milk, population, production.

Introduction

Goat breeding is considered an attractive investment by poor farmers in many developing countries. The goat is a multi-purpose animal producing milk, meat, and wool. Goats are capable of adapting to various agro-climate. They can be raised in plains, hilly tracts, and sandy zones and at high altitudes. They are more tolerant to hot climate than other farm animals. Goats suffer from fewer conditions/diseases than other large animals. Goats are very sociable and independent animals. The country's long tradition of goat breeding was discontinued in 1947 (by a law prohibiting goat breeding), when about 500 000 goats were slaughtered. However, a few goats continued to be bred in very remote rural areas. (Official Gazette No. 38) Goat breeding in Macedonia was reestablished in 1989 by the Law on Breeding Goats. (Official Gazette No. 21) These actions have a major part affecting the goat sector overall.

Material and methods

Description of the study area

The study was conducted in the Republic of Macedonia which is a landlocked country that lies between latitudes 40° and 43° N, and mostly between longitudes 20° and 23° E.

Source of data

Information of the size of goat population was obtained from Official Statistics of R. Macedonia, annual report series, and reports from FAO. The paper covers world's goat population size, compared to state's goat population, from 2010 till 2015. The annual reports covered goat population in all regions of the country. The collected data were statistically processed and presented in tables and graphics. Relevant literature was also reviewed to provide theoretical background.

Results and discussion

The world's goat population was approximately 715 million in 2000, with over 60 percent of that found in Asia and more than 95 percent in developing countries. India has the largest goat population at 123 million, which represents slightly more than 17 percent of the world's population. Thus, while the number of sheep in the world has remained almost unvaried at around one billion in the last 30 years, the global goat population doubled from 464 million in 1980 to 924 million in 2011. Combined sheep and goat population is just over 2 billion. (FAO, 2014) The world's goat population was approximately 875, 5 million, with more than 200 recognized breeds of goats throughout the world, which 63% is for milk production, 27% meat production and about 5% for wool. Asia has the largest goat population at 539 million, Africa has 276 million, Australia and New Zeeland with 4.5 million, Europa 17 million. (FAO, 2011)

There are about 200 recognized breeds of goats throughout the world. A major part of goat breeds in the Republic of Macedonia are: Balkan goat along with her Saanen or Alpine crossbreeds, and few well-organized farms has Alpine as the main breed. Current goat population has the following production features: live-weight 30-40 kg, milk production 90-110 liters (for seven months lactation) and wool production 0.5 kg. (Agency for Food and Veterinary)

No.	Breed	Head	In %
1.	The domestic Balkan goat	38.378	48%
2.	Other	21.772	27,4%
3.	Alpine crossbreeds	6.330	7,9%
4.	Saanen	6.256	7,,8%
5.	Alpine	4.193	5,5%
6.	Saanen crossbreeds	2.735	3,4%
Total		79.664	

Tab 1. Number of goat breeds in the period of 2010/2011

The milk production from the home population of goat is about 150 – 250 liters (Kozarovski, 1999), while the production of milk from the goat Alpine depends from the country. Different research shows that highest milk yield is about 2.215 liters per lactation, in the USA. (Popovski et al. 2012)

Tab.2 Total number of goats in the period from 2010 till 2015 (Statistical Annual Report of the Republic of Macedonia)

Year	Total number of goats	Milk (l)
2010	75.709	15.074
2011	72.778	15.565
2012	63.585	14.848
2013	75.028	14.395
2014	81.348	13.587
2015	88.064	15.568

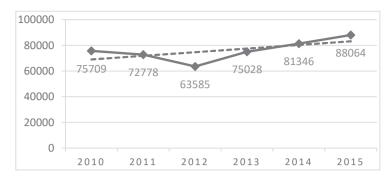


Fig. 1 Goat population statistics from 2010 till 2015

In 2012, in Republic of Macedonia goat population was approximately 63.585, which is about 11% less than 2011. (Statistical Annual Report of the Republic of Macedonia, 2012) There are 1800 farms that are breeding goats. (Pacinovski et al. 2012) In 2013, in Republic of Macedonia goat population was about 75.028, which is about 17% more than 2012 and 8% less than 2014. (Statistical Annual Report of the Republic of Macedonia) The information recorded in 2015, in Republic of Macedonia goat population was 88.064, which is about 8% more than 2014, and about 27% more than 2012. In conclusion, the goat production in Republic of Macedonia is characterized by spontaneous and continuous development.

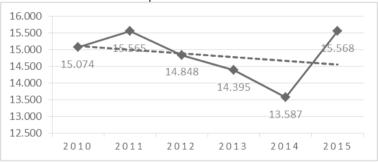


Fig. 2 Milk production statistics from 2010 till 2015

In 2010 milk production equaled 15,074 liters, which in 2011 increased to 15,565 liters of milk. In 2012 the production of milk decreases (by 4.6% compared to 2011) to 14,848 due to the decrease in the number of goats. The biggest drop was recorded in 2014, when milk production equaled 13,587 liters. An increase of 14.6% in 2015 was registered in the production of goat's milk.

Conclusion

- 1. The capacity for goat breeding in Macedonia is far greater than the current number. There are ideal conditions in the Republic of Macedonia for developing goat breeding, indicated by a large number of pastures, especially low and high forests.
- 2. The domain of agriculture and goat production needs to be supported by the government: organization of land surfaces and improvement of soil fertility, protecting the soil from contamination, support for training the producers and research in goat breeding, development programs for goat production, and subsidies for production.
- 3. There is a need to determine suitable production system using different goat breeds suited to the different environments which produce carcasses that cater to the needs of domestic and export markets. I.e. improve progeny by crossbreeding.
- 4. A diverse range of goat products should be produced and their markets should be supported. Farmers should be educated about hygiene, animal health, and breeding strategies. The

access to new markets for goat dairy products as a dietary and organic food is a very important aspect for reactivating goat production and the processing of goat products in Macedonia.

5. Goats give more production per unit of investment. Their milk is considered better for human nutrition than other species of livestock. Goats can provide income from wool, meat, and milk and are relatively cheap to maintain.

References

- 1. Kozarovski, N (1999). Practicum on sheep and goat husbandry, University "St. Kliment Ohridski", Bitola.
- 2. Pacinovski N., Dojcinovski, T., Petrovska S., Kocovski Lj. Kozarovski N., Dumova-Jovanovska E. (2012). Study on the establishment of a regional breeding center for sheep and goats in the Eastern Region. (2012): "My Land", Ohrid.
 - 3. Popovski K., Stefanovska J. (2002). Goat breeding. Vita-Vet, Skopje.
 - 4. State Statistical Office (2011-2016). Republic of Macedonia. (Online)
- 5. Ministry of Agriculture Forestry and Water Management (2014). Annual Report of Agriculture and Rural Development for 2013. Ministry of Agriculture Forestry and Water Management. (Online)
- 6. Ministry of Agriculture Forestry and Water Management (2015) Agricultural Marker Information System. Annual Report for 2015.
 - 7. FAO (2015). Statistical Pocketbook World food and agriculture.
 - 8. FAO (2014). Statistical Yearbook Europe and Central Asia food and agriculture.
 - 8. N.A 1948. Official Gazette No. 38.
 - 9. N.A. 1989. Official Gazette No. 21.

e-mail:hristinash19@gmail.com

ИЗСЛЕДВАНЕ НА ОСНОВНИТЕ КАЧЕСТВЕНИ ПОКАЗАТЕЛИ НА МЛЕЧНОКИСЕЛИ ПРОДУКТИ ОТ ВИЕТНАМ

Ле Зуй Тханх, Радка Власева, Марин Георгиев Университет по хранителни технологии - Пловдив

STUDY ON THE BASIC QUALITY INDICATORS OF YOGURT PRODUCTS FROM VIETNAM

Le Duy Thanh, Radka Vlaseva, Marin Georgiev University of food technologies - Plovdiv

Abstract

The production of yogurt products has an important role in the dairy industry of Vietnam. In this article various Vietnamese yogurt samples were studied by using Bulgarian standard methods. Yogurt samples were produced from four different companies in Vietnam, which include Vinamilk without sugar (sample 1), Vinamilk with sugar (sample 2), Vinamilk probi with sugar (sample 3), BaVi with sugar (sample 4), TH true milk with sugar (sample 5), Dutch Lady with sugar (sample 6). Microbiological, physicochemical and organoleptic characteristics of these samples have been determined. From the obtained results, it was found that the Vietnamese yogurt products with Lactobacillus bulgaricus and Streptococcus thermophilus cultures have lower titratable acidity, low number of Lactobacillus bulgaricus, viscous consistency, mild yogurt flavor and aroma in comparison with traditional Bulgarian yogurt. Studying the possibilities for enhancing the biological properties of Vietnamese yogurt is appropriate.

Keywords: Yogurt, Vietnam

1. Въведение

Млечнокиселите продукти са сред масово консумираните млечни продукти. Известен е широк спектър от млечнокисели продукти които се предлагат в разнообразни консистенции (плътен коагулум, течни), съдържание на мазнини (пълномаслени, с ниско съдържание на мазнина, обезмаслени) и вкусове и аромати (натурални, подсладени, плодови) (Tamime and Robinson, 2007).

Социалистическа република Виетнам е страна с добре развита хранителна промишленост. Важно място в тази област заема преработката на мляко в млечни продукти. Основен дял в млекопреработвателната промишленост заема кравето мляко (Khoi and Dung, 2014), следвано от овче, козе и биволско. Производството на млечнокисели продукти във Виетнам заема трето място след производството на сухо мляко и питейно мляко (Euromonitor international, 2016).

Млечнокиселите продукти произведени във Виетнам се характеризират със специфични органолептични характеристики – сладък вкус, неплътна и вискозна консистенция.

Биологичните и здравословни качества на виетнамските млечнокисели продукти все още не са достатъчно изследвани. За осъществяване на ферментационния процес се използват статерни култури, биологичната характеристика на които не е съобразена с

потребностите за пълноценно използване на млечнокиселите продукти като храни с определени функционални свойства.

Необходимостта от изследвания по този проблем провокира научния интерес за изследване аналитично на качествените показатели на видове млечнокисели продукти произведени във Виетнам и търсене на възможности за повишаване на биологичната им стойност и здравословни свойства.

Целта на настоящата изследователска работа е повишаване на биологичните свойства на млечнокиселите продукти на Виетнам чрез използване опита на България за производство на трандиционно кисело мляко.

2. Материали и методи за работа

2.1. Материали

Пробите са произведени от виетнамски фирми: Vinamilk без захар (проба 1), Vinamilk със захар (проба 2), Vinamilk ргові със захар (проба 3), BaVi със захар (проба 4), TH true milk със захар (проба 5), Dutch Lady със захар (проба 6). Те са доставени от Виетнам в контейнер при хладилно съхранение при температура 5-6 °C.

2.2. Методи

2.2.1. Физикохимични метоли

Титруемата киселинност е определена чрез метод на Тьорнер съгласно БДС 1111-80.

Aктивна киселинност – pH е определена потенциометрично с помощта на pH-метър PHT 004TA.

Маслеността е определена съгласно ISO 2446.

Сухото вещество на пробите е определено съгласно БДС 1109-89.

2.2.2. Микробиологични методи

Идентифициране и изброяване на характерните микроорганизми в агарови хранителни среди: съгласно БДС ISO 7889/IDF 117.

Изследване на активност на микрофлора се извършва съгласно БДС 10945-91

2.2.3. Органолептична оценка

Органолетична оценка се извършва съгласно БДС 15612-83 по следните основни показатели: вкус, мирис, аромат, консистенция, синерезис и външен вид на продукта.

3. Резултати и обсъждане

3.1. Физикохимични показатели на пробите

Резултатите относно изследваните проби по показателите титруема киселинност (°T), активна киселинност (рН), съдържание на сухи вещества (%) и масленост (%) са представени на таблица 1.

Таблица 1. Физикохимични показатели на изследвани виетнамски млечнокисели продукти

I manifement into more		индрини в			meetin npo,	~J
Проба №	1	2	3	4	5	6
Титруема киселиност, °Т	88	90	93	116	82	110
pН	5,10	5,05	5,01	4,49	5,16	4,51
Сухо вещество, %	12,65	23,43	22,95	23,56	23,28	22,87
Масленост, %	3	3	3	3,2	3,2	3,3

От получените резултати се вижда, че титруемата киселинност се движи в диапазона от 82° Т до 116° Т. Тези стойности на киселинността са по-ниски в сравнение с тази на българското кисело мляко. Сравнително най-ниската стойност е отчетена при продукта TH true milk със захар (проба 5), по-високи стойности (над 110° Т) са на продуктите от BaVi (проба 4) и Dutch Lady (проба 6).

От получените данни за сухото вещество на продукта е видно, че пробата без добавка на захар има 12,65% сухо вещество (проба 1); а сухото вещество на проби 2, 3, 4, 5,

6 е в границите от 22,87% до 23,56%. Те имат повишено сухо вещество в резултат на добавка на захар средно 10,57%.

Маслеността на млечнокисели продукти е в границите от 3 до 3,3%, а активна киселинност рН от 5,10 до 4,49. Наблюдава се известна разлика в активната киселинност на пробите съдържащи захар. Тенденцията е понижаване на активната киселинност при пробите с повишено съдържание на захар, което позволява да предполагаме, че развитието на микрофлората е различно.

3.2. Микробиологични показатели

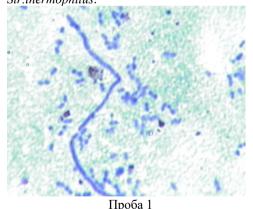
Видовият състав микрофлората на млечнокиселите продукти е представен в таблица 2.

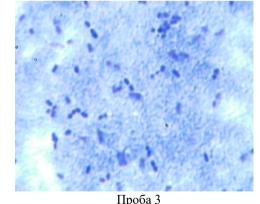
Микрофлора на виетнамски млечнокисели продукти

Таблица 2.

№	Продукт	Микроорганизми
1	Vinamilk (без захар)	Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus,
		Streptococcus thermophilus
2	Vinamilk (със захар)	Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus,
		Streptococcus thermophilus
3	Vinamilk probi (със захар)	Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus,
		Streptococcus thermophilus, Lactobacillus casei
4	BaVi (със захар)	Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus,
		Streptococcus thermophilus, Bifidobacterium
		species, Lactobacillus acidophilus.
5	TH true milk (със захар)	Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus,
		Streptococcus thermophilus
6	Dutch Lady (със захар)	Streptococcus thermophilus, Lactobacillus
		acidophilus, Bifidobacterium lactis

От микробиологично изследване на проба Vinamilk (без захар) в MRS и M17 хранителни среди се отчитат съответно: $1,8.10^2$ Cfu/cm³ *Lb.bulgaricus* и $2,3.10^{11}$ Cfu/cm³ *Str.thermophilus*.





Фиг. 1. Микроскопска картина на проби млечнокисели продукти от Виетнам: проба 1 и 3.

От микроскопските картини се вижда, че в изследваните проби преобладават лактококите под форма на монококи, диплококи и стрептококи. Изображението на микроорганизмите на всички проби са аналотични на проби 1 и 3.

3.3. Активност на микрофлората на изследваните проби

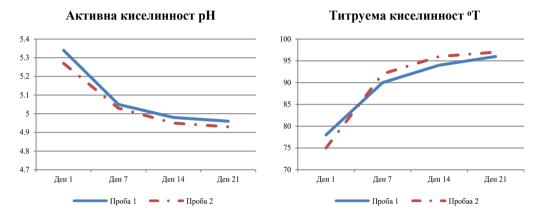
За активност на микрофлората бяха тествани проби 1 и 2 (фирма Vinamilk), съответно без захар и със захар. Киселите млека са получени от рекултивирана закваска от проба 1 и 2. Изследван е ферментационния процес по показатели: време за коагулация,

активна киселинност и титруема киселинност след коагулация при температура за наквасване 43° С (таблица 3) и време на съхранение 21 дни при температура 4-6 $^{\circ}$ С (фигура 2).

Таблица 3.

Th.		
Време за коагулания, акт	ливня киселинност и титруем	а киселинност след коагулация

преме за коат улация, акт	ивна кисслинност и титр	усма кисслинност с.	пед коагулация
Показатели	Времето за коагулация	Активна киселност рН	Титруема киселиност, °Т
Рекултивирана закваска от проба № 1	4 часа	5,56	52
Рекултивирана закваска от проба № 2	4 часа	5,60	50



Фиг. 2. Активна киселинност и титруема киселинност по време на съхранение на 21 дни

От фигура 2 се установява известна разлика в динамиката на стойностите на активната киселинност: в проба 1 с рекултивирана закваса, тя се понижава от 5,34 до 4,96, а в проба 2 със захар - от 5,27 до 4,93. Разликата в стойностите на титруемата киселинност е сравнително по-незначителна: проба 1 от 78°T до 96°T; а проба 2: 75°T до 97°T. Сравнително по-чувствително повишаване на киселинността на пробите при съхранение се дължи на установено различие в микрофлората, съдържаща се в продукта.

3.4. Органолетичен анализ на пробите

Получените резултати относно органолептичните показатели на млечнокиселите продукти показаха, че органолептиката на млечнокиселите продукти от Виетнам се различава осъществено от тази на българското кисело мляко по показателите: вкус, аромат и консистенция.

Вкусът и ароматът на натуралните млечнокисели продукти на Виетнам е слабокисел с чист и умерено изразен млечнокисел аромат. Консистенцията е недостатъчно плътна, вискозна при механично въздействие. Млечнокиселите продукти със захар и фруктови добавки имат подчертано сладък вкус и аромат на добавка, вискозна консистенция.

4. Изволи

1. Виетнамските млечнокисели продукти, произведени с култури *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*, се различават съществено по качествени показатели от транционното българско кисело мляко.

- 1.1. Биологичното съдържание на млечнокиселите продукти на Виетнам се характеризира с ниско съдържание на *Lactobacillus bulgaricus* и нетипична морфология.
- 1.2. Млечнокиселата ферментация при виетнамските млечнокисели продукти се характеризира с по-ниска активност от тази на трандиционното българско кисело мляко.
- 1.3. Органолептиката на виетнамските млечнокисели продукти се характеризира с вискозна консистенция, умерено изразени млечен вкус и аромат.
- 1.4. В процеса на съхранение при температура 3-4°C киселинността на виетнамските млечнокисели продукти не се повишава.
- 2. Търсенето на възможности за повишаване биологичните свойства на виетнамските млечнокисели продукти е целесъобразно.

5. Литература

Euromonitor international. 2016. Dairy in Vietnam.

ISO 2446:2008. Milk - Determination of fat content.

Khoi V. N. and Dung. V. T. (2014). The dairy industry in Viet Nam: a value chain approach. *International Journal of Managing Value and Supply Chains (IJMVSC)* Vol.5, No. 3.

Tamime, A.Y. and Robinson, R.K. (2007). Yogurt Science and Technology, 3rd edition. Woodhead Publishing Limited, Cambridge, England/CRC Press, Boca Raton, FL. Chapter I, 1-11.

БДС 10945-91. Бактерийни култури за българско кисело мляко.

БДС ISO 7889:2005. Кисело мляко. Изброяване на характерните микроорганизми. Техника на изброяване на колониите при 37°С.

БДС 1111-80. Мляко и млечни продукти. Определяне на киселинността.

БДС 1109-89. Мляко и млечни продукти. Методи за определяне на водното съдържание и сухото вещество.

БДС 15612-83. Продукти млечни. Органолептична оценка.

A SURVEY OF SNAIL FARMING TECHNOLOGY (HELIX ASPERSA MAXIMA) IN PELAGONIA REGION, R. MACEDONIA

Ivan Casitovski*, Vesna Karapetkovska - Hristova, Borche Makarijoski, Elena Joshevska, Katerina Bojkovska, Biljana Trajkovska Mentor: d-r Stefce Presilski

* University "St. Kliment Ohridski", Faculty of biotechnical sciences, Bitola, R. Macedonia

Abstract

Heliciculture, commonly known as snail farming is an activity that has developed in Western Europe and the United States in the last few decades. This paper presents the technology of Helix aspersa maxima snail production in one private farm in Pelagonia region, Republic of Macedonia. The system of the production chain consider the following stages: indoor breeding, outdoor fattening and packaging. The period of the whole production process is from May to October, wherein the average weight of the adult fresh snail is approximately 20-23 g, respectively. The aim of this study was to put an accent on the production technology of snails reared in ecological conditions in our country, the yield and the quality of this product targeted for the European market.

Key words: snails, Helix aspersa maxima, rearing technology, Pelagonia region

1. Introduction

Since past times people considered the snail as a quality food. The snails are consumed and appreciated for their high nutritious value, the high percent of proteins including almost all of the amino acids, iron and other minerals, low content of lipids and cholesterol. All in all it can have a great positive effect on the wellbeing.

In the present times, in most of the western European countries the snail meat and the caviar from snail eggs are considered as a special delicacy. The use of the snail meat in the human diet is drastically lower compared to other kinds of meat. One of the reasons for this is the limited supply of this product in commercial use, as well as the promotion of the snail food as a luxury high priced food. In the last couple of decades the breeding of the snails evolved in order to satisfy the need for diverse and new food on one side and the true economical value on the other side. The global pollution and the destruction of the natural eco-systems is one more reason for breeding snails on farms. Essential to achieving high quality snail meat is great care and a lot of hard labor, as is securing the adequate conditions and the modern stated criteria for breeding on well based holdings or farms.

2. Snail farming technology

The environment in which the snail farms are going to be build should secure the best possible conditions for the breeding of snails that include factors like suitable temperature, air currents, annual atmospheric sediment (rain) and the creating of dew, physics and chemical structure of the land and the accessibility to water for irrigation.

The adjustable land should cover: adequative texture (mixed or loosed soil) with pH value of 5, 8-7, 5, the presence of limestone 1, 5% - 2, 0 %, without planted trees (or big spaces between regularly planted trees), source of water for irrigation and as maximal sun exposure. The adverse properties include: too much muddy or too much sandy soil, highly acid soil, presence of trees (especially irregularly planted) and uneven terrain.

The holding or farm is a well build and fenced space which includes all the necessary conditions for the undisturbed breeding of the snails. The fences represent one of the core elements for the proper production in the open-air farms. The fences are the key to success, they should stop the snail migration, to protect the snails itself from predators and to divide the snails in to the different stages of development (from offspring to matured snails ready for fattening).





Image1. Snail farm with alongside feeders

The fencing of the space should be done with appropriate plastic net (buried in the ground for about 30 cm, to stop the predators from entering) with height at least 60-70 cm, galvanized metal sheets with 0.3-0.4 mm width and concreate or wooden pillars. The inner space should be divided into lanes with spaces between the lanes of 50-100 cm, and planted with low grass. This spaces are essential for the uninterrupted movement of the farmers and making the feeding and harvest much easier. The lanes are planted with vegetation: spinach, Swiss chard, sunflowers, English grass and are equipped with an irrigation system (artificial rain).

The feeders (feeding boards) are being stationed in the lanes (wooden plates with average size dimensions 50x50 centimeters placed under certain angle) and are used to spread the food as well as a protection from the sun, excess of water (muddy soil) and other pests and predators. Snails crawl and stick to the bottom side of the feeders but when the optimal conditions are met (in the mornings when there is dew or at sunset when the water sprinkles are on) they migrate to the top of the feeding boards.

Our farm (LLC Chashitovski) is located in ecological environment in the village of Kukurechani close to the town of Bitola, R.Macedonia, and is consisted of 3 open-air holdings (farms) with the total area of 15 000m2, reproductive center, 3 chambers with the necessary conditions for the maintenance of the finished product, and other helpful objects for production of the food for the snails and the storage for other equipment.

The snails we breed in the farm are coming from our own reproductive center. The most resistant and the fully formed mother snails are selected very carefully. The mother snails are placed in appropriately equipped room with good thermal isolation and heating system (heating equipment and air conditioners), irrigation system, particular water dispersion system composed of: water pump, hose pipes from the source and sprinklers, as well good artificial lightening (neon lamps). The entire equipment is essential to provide optimal conditions, namely: a constant temperature of 18-20 degrees Celsius, air humidity of 80%, well illuminated room (18 hours daylight and 6 hours nightlight).

The mother snails are placed in housings-wooden boxes in which they are preparing during 21 days for laying.

During this period they are additionally feed up every day with a special mixture of crushed cereals, sunflower, vitamins and minerals. At this juncture/period occurs the snails' reproduction. Snails are hermaphrodites (possess both male and female reproductive organs), but to get to fertilization is necessary pairing two individuals.

Following the 21 days in the boxes, the fertilized snails are placed in plastic boxes with soil (moist, porous, loose) in which the snails will lay their eggs.

The process of laying eggs lasts 3-4 days, and in this period each mother snail lays about 80-100 eggs, buried in the ground of about 5 cm. When the egg-laying is done, the plastic boxes are removed from the wooden boxes. The eggs are manually extracted from the soil with a spoon in other plastic boxes perforated on the top side. The boxes with eggs are placed in a room for incubation (with the same optimal conditions) on wooden shelves and they are left to mature for 2-3 weeks in order to hatch small snails. These small snails are ready for settlement in the farms.

2.1. The raising of the snails Helix Aspersa Maxima on our farm is carried out in the following manner:

On the already constructed farm with all its elements, creating one sustainable eco-system, till the end of March the process of planting the necessary vegetation starts - chard which is planted on the corners of each lane and cabbage which is planted in the middle of each lane. In the begging of April in the already grown vegetation within the lanes, small snails – offspring (20-25 days) are populated in the lanes.





Image 2. Habitation of small snails

Their development lasts till October. In this period the snails feast on the planted vegetation and additional nourishment – special mix from grinded grains mostly corn, sunflower, soy, concentrate with vitamins, potassium carbonate which are necessary for the good development of the snails

body as well as forming a strong and quality shell. This food supplement in the form of powder is being poured daily on the feeding boards in the lanes. Also the required quantity of water is being secured through the systems of irrigation (sprinkles). The process of the growth of the snails is being carefully monitored, active measures are being taken to suppress all the pests and the sick and dead snails are being removed. On the end of October the snails are being gathered manually in suitable fishnet bags that can hold 5kg. During the gathering a classification is being made. First class (snails from 25-35 grams with good calcified helicoid shell), second class (same meat quality but the shell is not calcified around the opening of the shell).

After the conducted inspection, the bags with the snails are being put into special dryers which are open and perforated from the bottom side in order to drain the excess water and remove the excrement as well as all the others debris (leaves, grass, stones etc.) as well as their ventilation.



Image 3. Shelves - dryers perforated on the underside; bag (5 kg) in a plastic crate; snail's membrane in the aperture

During this procedure the so called "starving" of the snails is being performed. In this faze during a reduced impute of nutritious ingredients the snails are being put into hibernation. They dehydrate and create solid membrane from mucus — a kind of operculum on the shaft of the shell. All the vital functions are reduced to a minimum (puls -2 beats per hour, reduced respiration, and the securing of energy is being performed through the reserves that are stored in the liver).

The bags are being carefully turned over in the next few days. When this procedure is done the and the snails are stored in specials chambers which provide adequate temperature and ventilation (they are equipped with fans, air conditioners) and are ready for selling on the market.

Reference

1. Bussiness plan "LLC Chashitovski" Snail farming, Bitola, R. Macedonia, 2012.

Email: i.casitovski@yahoo.com

EFFECT OF STARTER CULTURES AND GLUCONO DELTA-LACTONE (GDL) ON SENSORY CHARACTERISTICS OF FERMENTED SAUSAGES PRODUCED IN MACEDONIA

Lora Kostovska, Biljana Trajkovska, Elena Joshevska Mentor: Ljupce Kochoski

University st."Kliment Ohridski" - Faculty of biotechnical sciences, Bitola, Macedonia

Abstract

Fermented sausages are the result of biochemical, microbiological, physical and sensorial changes occurring in a meat mixture during ripening. These products are attractive to consumers because they offer a wide variety of color, flavors and textures. This study was conducted to determine some sensory characteristics (appearance, color, odor, aroma, flavor and texture) of four different samples of Macedonian fermented sausages made in an industrial way of production, where different meat category, spices were used and two of the products are produced with starter culture and the other with Glucono delta-lactone (GDL). As seen from the results, all samples show similar average values (3.90; 3.70; 3.92; 4.05) that point to high quality of the fermented sausages based on consumers' expectations of taste. There was a significant difference (p<0,05) between products produced with starter culture and Glucono delta-lactone on the texture, color and odor.

Key words: fermented sausages, sensory analysis, starter cultures, Glucono delta-lactone

Introduction

Most of the meat products produced today is based on traditional practices (Ahmad S. and Amer B., 2013). The process of fermentation was carried out throughout centuries without any scientific information regarding the nature of the processes involved in the fermentation of meat products (V.P. Singh et al., 2012).

Sausages are produced from a meat batter composed of lean and fat meat, and other ingredients (curing agents etc.), stuffed in natural or synthetic casings, and, then subjected to a ripening process under controlled temperature and relative humidity (Coloretti et al., 2014). In addition to meat, many other ingredients can be added to the batter, including spices (black and red peppers, fennel, nutmeg, cumin, etc.), curing agents (nitrate and nitrite), sodium chloride, sugars (to favor lactic fermentation) and starter cultures (lactic acid bacteria, micrococci, staphylococci and fungi) (Toldrá, 2006).

For manufacturing of fermented sausages usually are required starter cultures such as Lactic Acid Bacteria (LAB) strains, for example *Lactobacillus pentosus*, *L. casei*, *L. curvelius*, *L. planterium*, *Pediococcus acidilactici* and *P. pentosaceus*. Starter culture reduces pH and lowers the water activity which protects the product from pathogenic microorganisms. Fermented sausages

produced with starter culture are more tender (soft) than non fermented sausages due to activity of certain enzymes produced by the starter culture (V.P. Singh et al., 2012). Starter cultures improve product's taste, aroma, flavor and color. They play important role on proteolysis which affects the consistency of the product by the degradation of myofibrillar structure and on its taste through the accumulation of small peptides and free amino acids (Ahmad S. and Amer B., 2013).

GDL (glucono delta lactone) is a weak acid, which converts to gluconic acid in water and slowly dissociates in hydrogen ions with time (Chang et al., 2009). Glucono delta-lactone functions as a curing and pickling agent, leavening agent, pH control agent and sequestrant. GDL lowers the pH and helps preserve the food from deterioration by enzymes and microorganisms. GDL accelerates the cured color development. According to Ngapo 1996 higher GDL concentrations increase lightness of meat protein gel and produces lighter and more yellow sausages. According to Chun 2014 adding GDL increases texture profiles such as hardness and cohesiveness of pork meat and its products.

There a many factors affecting the sensory characteristics of meat products such as the meats used as raw materials (genetic type, feed, age, sex and rearing system), microorganisms selected as microbial starters for the fermentation and type of processing technologies (cooking, drying, smoking etc.) (Ahmad S. and Amer B., 2013).

The sensory evaluation is needed to determine the influence of sensory characteristics of fermented meat products manufactured with Glucono delta-lactone or starter culture on the consumer acceptability.

Material and methods

The fermented sausages used as samples for this study were manufactured from pork or beef meat in four different factories of the meat industry in Macedonia. The samples were obtained from local meat market. Two of the products used as samples for the study are produced with starter culture and the other with Glucono delta-lactone (GDL).

The experiment was prepared as part of the Faculty of biotechnical sciences, by 43 panelists. The panelists, who were involved, were faculty members, students, and stuff, between the age of 21 to 61. Selection of the panel members was based on their willingness to participate and a training session was carried out before the testing.

The samples of the fermented sausages were cut in slices and placed on plastic plates individually for every panelist. The samples were kept anonymous for the panelist by assigning product codes with three digit numbers on every sample. A glass of water was provided for rinsing mouth between samples.

The evaluation method was based on quantitative descriptive ranking method with the 5 point scale (1 = worst, 5 = the best) to evaluate the samples. The final score was calculated by multiplying with a coefficient of significance which represents the contribution of individual parameters in the maximum sensory profile (appearance 2, color 3, odor 5, aroma 3, flavor 5 and texture 2 of maximum sensory profile).

Results and discussion

The obtained results from the sensory evaluation of the four different samples of fermented sausages, two manufactured with starter cultures, and two with Glucono delta-lactone, using the quantitative descriptive ranking method with 5-point scale are presented in the following table.

According to the results from sensory evaluation, we can conclude that the sample 654 (C) which is sample from fermented sausage produced with Glucono delta-lactone, has the best score (4,05). The other sample from fermented sausage produced with Glucono delta-lactone, the sample 323

(D) has score 3,90 which is very approximate with the score of the sample 543 (B) from fermented sausage produced with starter culture. The lowest score has the sample 432 (A) which is sample from fermented sausage made with starter culture. There was a significant difference (p<0,05) between products produced with starter culture and Glucono delta-lactone on the texture, color and odor.

The high value of the color and odor were recorded in the fermented sausage produced with GDL 4,23 and 4,28 respectively, while the lowest value of the color and odor were recorded in the fermented sausage produced with starter culture 3,67 and 3,70. The high value of the texture was recorded in the sausage produced with starter culture (4,02), and the lowest value was recorded in fermented sausage manufactured with GDL (3,69). These differences probably are based on the different meat category, spices and technological process that were used in the manufacturing of the fermented sausages.

Table 1. Determination of sensory characteristics of fermented sausages

	Starter	cultures	GI	DL
	A	В	С	D
Appearance	4,23	3,77	4,33	3,65
Color	3,67ª	3,93ª	4,23 ^b	3,84 ^b
Odor	$3,70^{a}$	4,16a	4,28 ^b	4,12 ^b
Aroma	3,63	3,98	4,19	3,98
Flavor	3,51	3,95	3,72	3,88
Texture	4,02ª	3,78a	3,83 ^b	3,69 ^b
$\bar{\mathbf{x}}$	3,70	3,92	4,05	3,90
% of				
maximum quality	74,09	78,40	81,02	77,95

a, b – values (mean) in the same row with different superscripts differ significantly (p<0,05)

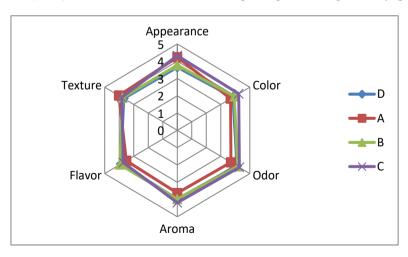


Figure 1. Sensory analysis of fermented sausages

Conclusion

We can conclude that variant C has 81,02% of the maximum quality and has the best sensory properties according to the results, and the lowest sensory properties has the variant A (74,09% of the maximum quality). There was a significant difference (p<0,05) between products produced with starter culture and Glucono delta-lactone on the texture, color and odor. According to the results the fermented sausage produced with Glucono delta-lactone shown better result of the color and odor, and fermented sausage produced with starter culture shown better result of the texture. These results are based on consumers' expectations of taste, and probably the observed differences mostly depend on the different technological processes, the different category of meat (beef or pork), added spices, and foremost addition of starter culture or Glucono delta-lactone in the manufacturing of the fermented sausages.

References

Ahmad S. and Amer B. (2013): Sensory Quality of Fermented Sausages as Influenced by Different Combined Cultures of Lactic Acid Bacteria Fermentation during Refrigerated Storage. Journal of Food Processing & Technology ISSN 2157-7110

V.P. Singh et al., (2012): Fermented Meat Products: Organoleptic Qualities and Biogenic Aminesa Review. American Journal of Food Technology 7 (5) 278-288, 2012.

Coloretti F., Tabanelli G., Chiavari C., Lanciotti R., Grazia L., Gardini F., Montanari C. (2014): Effect of wine addition on microbiological characteristics, volatile molecule profiles and biogenic amine contents in fermented sausages. Meat Sci. (2014); 96:1395–1402.

Toldrá F. (2006): Meat fermentation (chapter 181) In: Hui Y. H., editor. Handbook of food science technology, and engineering. CRC Press; Boca Raton: (2006).

Chang Y. H., Su H. J., Shiau S. Y. (2009): Rheological and textural characteristics of black soybean touhua (soft soybean curd) prepared with glucono-d-lactone. Food Chem. (2009);115:585–591.

Ngapo T. M., Wilkinson B. H. P., Chong R. (1996): 1, 5-Glucono-δ-lactone-induced gelation of myofibrillar protein at chilled temperature. Meat Sci. (1996); 42:3–13.

Chun J. Y., Choi M. J., Min S. G., Hong G. P. (2014): Effects of binders combined with glucono-δ-lactone on the quality characteristics of pressure-induced cold-set restructured pork. Meat Sci. (2014);98:158–163.

HEAVY METAL LEVELS OF PROPOLIS IN R. MACEDONIA

Naco Jovcevski*, Borche Makarijoski1, Stefce Presilski1, Biljana Bogdanova Popov², Mohammad Ali Shariati³, Mohammad Usman Khan⁴ Mentor: d-r Vesna Karapetkovska - Hristova¹

¹ Faculty of Biotechnical Sciences,
University "St. Kliment Ohridski", Bitola, R.Macedonia

² Faculty of Natural Sciences,
University of Nis, Department of Biology and Ecology, Serbia,

³Research Department, LLC «Science & Education»,
Russia and Researcher All Russian Research Institute of Phytopathology,

Moscow Region, Russia

⁴ Department of Energy Systems Engineering,

⁴ Department of Energy Systems Engineering, University of Agriculture Faisalabad,38000,Faisalabd,Pakistan

Abstract

The aim of this study is to determine the heavy metal levels in Propolis samplesfrom two selected regions (lowland and mountain area) in the RepublicofMacedonia. The research material was obtained from five Langstroth – type beehives at each apiary, during the period May – October 2015. Quantitative analysis of the studied toxic elements was conducted using AAS- Atomic Absorption Spectrometer after dry ashing. All samples met the World Health Organization (WHO) and FAO standards regarding the maximum permitted amount of Pb> Cd > Zn. The seasonal research that was made, give results that define Propolis from this region for ecological pure product for consuming.

Keywords: Propolis, toxic heavy metals, Atomic absorption spectroscopy.

Introduction

Propolis is a sticky, gummy, resinous substance collected by honeybees from various plant sources. Propolis was used for its healing by the Egyptians, Greeks and Romans etc. Propolis is collected by honeybees from buds and exudates of plants to be used as a protective barrier in the beehive. It is currently incorporated in food and beverages to improve health and to prevent several diseases. The color of propolis depends on its origin. Besides its use in folk medicines, it possesses various pharmacological activities, such as antibacterial, (TrushevaB. *et al.* 2010) antiviral, (Lotfy M. 2006) antifungal, anesthetic, anti-inflammatory, hypertensive, immunostimulatory, and cytostatic properties.

Nowadays, the negative influence of mankind and the development of industry especially chemical, engineering and mining industry, as well as traffic-related pollution contributed to a huge increase in environmental pollution (Porrini Claudio et al.2003).

The aim of this study was to determine the concentration of selected "heavy metals" in propolis as an indicator of contamination, from different regions, collected insummer -fall season. In Republic of Macedonia some experimental research were made in attempt to provide level of ecological safety and to prevent pollution of surrounding. Monitoring of trace elements in honey products also were investigated to determine ecological safety (Stankovska E.et.al. 2008).

2. Materials and Methodology

2.1. Area description and propolis samples

Propolis samples were collected monthly from four different areason a territory of R. Macedonia, divided in to twogroups: one lowlandarea, and one mountain area. This area and climate in is classified as Mediterranean. The combined quantitative effects of air temperature, relative humidity, and wind speed have been explored. The air temperature varied from 10 °C to 30 °C in 5 °C- intervals. The relative humidity ranged from 0% to 50%. The wind speed was from 0.1 m/s to 0.4 m/s. (http://www.weather.com/weather/wxclimatology/monthly/graph/MKXX0005)

2.2. Instrumental Analysis

Quantitative analysis of the studied elements were conducted using AAS- Atomic Absorption Spectrometer after dry ashing. (EN 14084:2003) Foodstuffs - Determination of trace elements - lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion. We used the official method for the determination of heavy metals in feed and food.

2.2.1. Sample preparation for processing on AAS:

Propolis samples were collected during the period May – October, from two different areas. The research material was obtained from five Langstroth – type beehives at each apiary, from two different areas, which they disposed a Health certificate of bee colonies and apiary products. Propolis material was collected representative, directly from the hives, with a special sharp instrument, (Ra'ed J. Abu Fareset al. 2008) from the wooden walls and frames was scraped down and collected in dark flacons-containers. Propolis samples were pooled, combining in identical quantities samples (10 gr) from the 5 months of each colony. Propolis samples were classified into 2 different groups.

It was weighted (with precision of 0.1mg)1gr of each sample-propolisin quartz potandsamples are placed on hitting plot, for about 30min. Next, the samples are passing in another stage of heating in muffinoven at 500°C about 3h, and samples of propolis are glowing to the tarnishing of the ash. We were using 5ml distillate water filing up to the mark with 5ml 5% HNO₃ (Trace Pure). Experimental material was filtering throw the filter paper and it's measured in volumetric pumpkins of 25ml, it's filth up with distillate water to the mark. Samples prepared through this typeof procedure wereplaced in cuvette of 1ml and measured on AAS.

Statistical Analyses were estimated by statistical one-way analysis of variance (ANOVA) and t-test, to present statistically significant differences in the mean concentrations of heavy metals in propolis between the groups from the determent regions and their differences. The chosen level of significance for all statistical tests was (p<0.05).

3. Results and Discussions

The analysed samples of propolishave presented a low concentrations in heavy metals. Heavy metal accumulation in propolis was dependable on the region of the sample origin. In samples

coming from a region in the lowland areas the analyzed toxic elements were present in a higher concentration than the elements contained in there search material from the mountain areas.

Lead

In the agricultural lowland region (X), the mean values of the Lead element in propolis samples were higher than the mean levels of the lead accumulation in the propolis from the highland area (Y), (0.40 mg/kg) and 0.34 mg/kg). Statistically significant differences (p<0.05) in Lead levels between study areas were observed $(Tab. \ N2\ 1)$.

Table№ 1. Determination of the concentration of chosen element (Pb) in bee propolis (n=20), surrounding of four different areas X and Y

	X	Y
Concentration	600m (ASL)	802m (ASL)
	Pb (m	ıg/kg)
Min	0.033	0.022
Max	0.049	0.042
Average	0.040 a	0.034 b
SD	0.005	0.007
CV(%)	12.25	20.58

^{*} a, b Differences between average values with the different letters are significant on level p < 0.05

Cadmium

Cadmium concentration in the assessed propolis samples was an average of 0.030 mg/kg in samples originated from lowland region (X) and 0.014 mg/kg in the highland region (Y) (Tab. № 2). Statistically significant differences (p<0.05) in Cadmium levels between regions of the study were demonstrated. A considerably very low concentrations of Cadmium were observed by Caroli et al.(2000).

Table№ 2. Determination of the concentration of chosen element (Cd) in bee propolis (n=20), surrounding of four different areas X and Y

	X	Y
Concentration	600m (ASL)	802m (ASL)
	Cd (mg/kg)	
Min	0,027	0,011
Max	0,038	0,018
Average	0,030 a	0,014 b
SD	0.003	0.002
CV(%)	10	14.28

 $^{^{*}a,\,b}$ Differences between average values with the different letters are significant on level p< 0.05

Zinc

In the present study a very low concentration of Zinc in propolis was observed without exceeding the acceptable limits. Statistically significant differences (p<0.05) in Zinc levels between lowland

and highland regions of the study were demonstrated (Tab. № 3). Comparable concentrations of zink were noted by Conti et al. (2001). Cvek et al. (2008) observed a much higher concentration of zinc in propolis from different regions of Turkey.

Table No 3. Determination of the concentration of chosen element (Zn) in bee propolis (n=20), surrounding of four different areas X and Y.

Concentration	X 600m (ASL)	802m (ASL)
	Zn (mg/kg)	
Min	0,021	0,013
Max	0,038	0,031
Average	0,030 a	0,020 в
SD	0,006	0,005
CV(%)	20	25

^{*} a, b Differences between average values with the different letters are significant on level p < 0.05

Conclusion

Many factors influence the heavy metal contents of propolis, such as geographical and botanical origin, soil, atmosphere, beekeeping equipments/practices, elemental composition of nectar, season of the year, rainfall and anthropogenic activities among the others. Our present results indicate that, concentration of the selected heavy metals in the samples of propolis from the selected areas are generally not considered contaminated and are well below the standard regulations.

References

Caroli, S., et al. (2000). A pilot study for the production of a certified reference material for trace elements in honey. In Microchemical Journal, vol. 67, 2000, p. 227-233.

Cvek, J., et al. (2008). The content of essential and toxic elements in Croatian propolis samples and their tinctures. Journal of Apicultural Research, 47, p.p.35-45.

Conti M.E., Botre F. (2001) Honeybees and their products as potential bioindicators of heavy metals contamination, Environ. Monit. Assess. 69, 267–282.

Trusheva Boryana., et al. (2010). Antibacterial mono- and sesquiterpene esters of benzoic acids from Iranian propolis, *Chemistry Central Journal*, p.p.4-8.

Mahmoud Lotfy., (2006). Biological Activity of Bee Propolis in Health and Disease, Asian Pac J Cancer prev, Vol 7, p.p.22-31.

Porrini Claudio., et al. (2003). Honey bees and bee products as monitors of the environmental contamination, *Apiacta*, p.p.63-70.

BiljanaBogdanova Popov., et al. (2017). "Assessment of heavy metals in propolis and soil from Pelagonia region, Republic of Macedonia", Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, Vol 36 (No. 1), pp. xx-xx.

Stankovska E., et al. (2008). Monitoring of trace elements in honey from the Republic of Macedonia by atomic absorption spectrometry, *Environmental monitoring and assessment*, 142, p.p.117-126

Ra'ed J. Abu Fares., et al. (2008). Honey Bee Hive Modification for PropolisCollection, *Jordan Journal of Agricultural Sciences*, Volume 4, No.2.

FAO-Food and Agriculture Organizationavailable at: htm://www.fao.org.

WHO-World health organization

RAINBOW TROUT PRODUCTION IN COLDWATER FISHPOND IN PELAGONIA REGION (BITOLA, MACEDONIA)

Ivana Dimitrovska, Dijana Blazhekovikj – Dimovska University "St. Kliment Ohridski", Faculty of biotechnical sciences, Bitola, Macedonia

Abstract

The fish production in the Republic of Macedonia is based on performing commercial fishing from natural and enlarged artificial lakes - reservoirs, as well as, in fish breeding facilities, or aquaculture. The main purpose of research in this paper is establishing production of the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in one of the biggest coldwater fishponds, located in Pelagonia Region. Besides the main purpose of research, there are other purposes which are directly related to the production of the rainbow trout, such as determining food consumption to produce the appropriate amount of fish in a given period, the fish growth in a given period and conversion.

The coldwater fishpond Strezhevo is located near Bitola (Macedonia) and functions within the PC "Strezhevo" - Bitola.

In 2014, in the fishpond Strezhevo 12.588 kg or 85.252 pieces of pre consumable fish, as well as, 3874 kg or 14.761 pieces of consumable fish are produced. Also, 90.891 kg fish food is spent and 60.932 kg fish growth is gained. The conversion is 1.49. In 2015, 3.759 kg or 23.759 pieces of pre consumable fish, as well as, 18.508 kg or 63.072 pieces of consumable fish are produced. Also, 71.110 kg fish food is spent and 51.815 kg fish growth is gained. The conversion is 1.37. In 2016, 14.032 kg or 162.086 pieces of pre consumable fish, as well as, 6.812 kg or 33.408 pieces of consumable fish are produced. Also, 43.495 kg fish food is spent and 36.880 kg fish growth is gained. The conversion is 1.18.

It is noticed that high fish productivity is conditioned by a proper diet including all of the components that help for intensive growth and development while preventing the occurrence of fish diseases. With properly normalized food, the cultivation of maximum fish production per unit area, as well as, minimum consumption of food can be achieved.

Keywords: rainbow trout, aquaculture

Introduction

The fish production in the Republic of Macedonia is based on performing commercial fishing from natural and enlarged artificial lakes - reservoirs, as well as, in fish breeding facilities, or aquaculture. The aquaculture production in our country mainly refers to the production of fish under controlled conditions and fish breeding in ponds - fish farming. Depending on the

temperature needs of individual fish species grown in ponds, the aquaculture production is divided into:

- 1. Breeding of fish species (cyprinid fish) in warmwater fishponds;
- 2. Breeding of fish species (salmonid fish) in coldwater fishponds.

In the coldwater fishponds, mostly cultivated fish are: rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*), brown trout (*Salmo trutta*), Ohrid trout (*Salmo letnica*) and brook trout (*Salvelinus fontinalis*). The fish production in the coldwater fishponds is based on trout production, in which the rainbow trout (also known as Californian trout) has the dominant role.

The main purpose of research in this paper is establishing production of the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) in one of the biggest coldwater fishponds, located in Pelagonia Region. The coldwater fish pond Strezhevo is located near Bitola (Macedonia) and functions within the PC "Strezhevo" - Bitola. Besides the main purpose of research, there are other purposes which are directly related to the production of the rainbow trout, such as determining food consumption to produce the appropriate amount of fish in a given period, the fish growth in a given period and conversion.

Materials and methods

For achieving the aforementioned goals of the research in this paper, examinations and analysis of the situation of fish farming in one of the biggest coldwater fishponds Strezhevo, situated in Pelagonia Region (Bitola, Macedonia) were made. Thereby, the analysis covered the period of 3 years, or processed data from fish production in 2014, 2015 and 2016.

The rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is one of the most known fish species grown in the coldwater fishponds. It originated from the North America, from the rivers around San Francisco. In Europe, it was first brought in 1880. It spawns in a controlled manner from the end of November and early December, until late March (depending on water temperature).

Results

The coldwater fishponds are covering small areas, but have almost unlimited production capabilities which mainly depend on the amount of water into the flow. The fishpond Strezhevo is a typical coldwater fishpond that is located near Bitola (Macedonia) and in which rainbow trout is grown. The fishpond is supplied with water from the reservoir Strezhevo.

In table 1, the results of rainbow trout production in fishpond Strezhevo from the period of 2014 – 2016 are shown.

Table 1. Production of rainbow trout in the fishpond Strezhevo 2014, 2015 and 2016

Year	20	14	2015		2016		
Rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)	Number of pieces	weight		Fish weight (kg)	Number of pieces	Fish weight (kg)	
Consumable fish	14.761	3.874	63.072	18.508	33.408	6.812	
Pre consumed fish	85.252	12.588	23.759	3.759	162.086	14.032	
Fish eggs	350.013	17.212	0.00	0.00	0.00	0.00	

In 2014, in the fishpond Strezhevo 12.588 kg or 85.252 pieces of pre consumable fish, as well as, 3874 kg or 14.761 pieces of consumable fish are produced.

In 2015, 3.759 kg or 23.759 pieces of pre consumable fish, as well as, 18.508 kg or 63.072 pieces of consumable fish are produced.

In 2016, 14.032 kg or 162.086 pieces of pre consumable fish, as well as, 6.812 kg or 33.408 pieces of consumable fish are produced.

Table 2. Fish growth, food consumption and conversion for 2014 in the fishpond Strezhevo

DESCRIPTION	Input	Output	Condition	
DESCRIPTION	kg	kg	kg	
Fish food 2	/	/	/	
Fish food 3	/	/	/	
Fish food 4.5 extruded	46.575,00	44.011,00	2.564,00	
Fish food 3.0 extruded	22.000,00	22.000,00	0,00	
Fish food 2.0 extruded	2.500,00	2.500,00	0,00	
Fish food 4.5 ex. carotene	6.700,00	6.025,00	675,00	
Fish food 0.3 - 0.5 HE start	40,00	40,00	0,00	
Fish food 0.5 - 0.8 HE start	60,00	60,00	0,00	
Fish food 1.0 start	220,00	160,00	60,00	
Fish food starter	1.000,00	1.000,00	0,00	
Fish food 2.0 Pre Grover	/	/	/	
Fish food 4.5 suppressed	8.000,00	8.000,00	0,00	
Fish food 3.0 suppressed	5.575,00	5.575,00	0,00	
Fish Food 1.5	1.520,00	1.520,00	0,00	
TOTAL	94.190,00	90.891,00	3.299,00	
Total food consumption in 2014	90.891,00			
Total fish growth in 2014	60.932,00			
Conversion with a total production in 2014		1.	49	

Table 3. Fish growth, food consumption and conversion for 2015 in the fishpond Strezhevo

DESCRIPTION	Input	Output	Condition	
DESCRIPTION	kg	kg	kg	
Fish food 2	3.000,00	3.000,00	0,00	
Fish food 3	31.150,00	27.825,00	3.325,00	
Fish food 4.5 extruded	26.000,00	26.000,00	0,00	
Fish food 3.0 extruded	3.000,00	30.00,00	0,00	
Fish food 2.0 extruded	9.175,00	8.725,00	450,00	
Fish food 4.5 ex. carotene	/	/	/	
Fish food 0.3 - 0.5 HE start	/	/	/	
Fish food 0.5 - 0.8 HE start	60,00	60,00	0,00	
Fish food 1.0 start	1.500,00	1.500,00	0,00	
Fish food starter	/	/	/	
Fish food 2.0 Pre Grover	/	/	/	
Fish food 4.5 suppressed	/	/	/	
Fish food 3.0 suppressed	1.000,00	1.000,00	0,00	
Fish Food 1.5	1.000,00	1.000,00	0,00	
TOTAL	71.110,00	3.775,00		
Total food consumption in 2015	71.110,00			
Total fish growth in 2015	51.815,00			
Conversion with a total production in 201	15	1.	37	

Table 4. Fish growth, food consumption and conversion for 2016 in the fishpond Strezhevo

DESCRIPTION	Input	Output	Condition
DESCRIPTION	kg	kg	kg
Fish food 2	4.900,00	3.625,00	1.275,00
Fish food 3	6.800,00	6.800,00	0,00
Fish food 4.5 extruded	19.050,00	12.475,00	6.575,00
Fish food 3.0 extruded	13.000,00	9.925,00	3.075,00
Fish food 2.0 extruded	975,00	975,00	0,00
Fish food 4.5 ex. carotene	5.900,00	5.075,00	825,00
Fish food 0.3 - 0.5 HE start	/	/	/
Fish food 0.5 - 0.8 HE start	/	/	/
Fish food 1.0 start	1.500,00	620,00	880,00
Fish food starter	300,00	300,00	0,00
Fish food 2.0 Pre Grover	/	/	/
Fish food 4.5 suppressed	3.000,00	3.000,00	0,00
Fish food 3.0 suppressed	/	/	/
Fish Food 1.5	700,00	700,00	0,00
TOTAL	56.125,00	43.495,00	12.630,00
Total food consumption in 2016	43.495,00		
Total fish growth in 2016	36.880,00		
Conversion with a total production in 201	6	1.	.18

The whole rotation time or the period from spawn to consumable fish lasts 16-18 months. At every stage of cultivation there are certain losses or perishes, but it's considered that from 1000 pieces of spawn (roe), 350 to 480 samples of consumable fish are obtained (weighing 200 gr).

Table 5. Fish growth, food consumption and conversion for 2014, 2015 and 2016 in the fishpond Strezhevo

Year	Fishpond Strezhevo								
	Food consumption (kg)	Fish growth (kg)	Conversion						
2014	90.891	60.932	1.49						
2015	71.110	51.815	1.37						
2016	43.495	36.880	1.18						

In 2014 in the fishpond Strezhevo, 90.891 kg fish food is spent and 60.932 kg fish growth is gained. The conversion is 1.49.

In 2015, 71.110 kg fish food is spent and 51.815 kg fish growth is gained. The conversion is 1.37. In 2016, 43.495 kg fish food is spent and 36.880 kg fish growth is gained. The conversion is 1.18.

Conclusion

1. The term coldwater fishpond means pond that breeds coldwater fish species, or fish which live, grow, evolve and reproduce in a temperature range between 4 - 18 °C (optimal temperatures are in the range between 8 - 14 °C).

- 2. The rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) is one of the most known fish species grown in the coldwater fishponds. It spawns in a controlled manner from the end of November and early December, until late March (depending on water temperature). Females sexually mature in 2nd or 3rd year of life, and males are sexually mature at age of 2 years.
- 3. The basic principle in the salmonid fishery is to provide cold, clean, clear, unpolluted water, with large amounts of oxygen, which is necessary to be renewed more often, although it can be tolerated certain deviations from the optimal water quality.
- 4. It is noticed that high fish productivity is conditioned by a proper diet including all of the components that help for intensive growth and development while preventing the occurrence of fish diseases. With properly normalized food, the cultivation of maximum fish production per unit area, as well as, minimum consumption of food can be achieved.

References

- 1. Freshwater fishing (2010), V. Stevanovski, Faculty of Biotechnical Sciences Bitola;
- 2. Introduction to Limnology, Stanley Dodson (Government of Republic of Macedonia, Project 1000 translations of books, 2009);
- 3. Biology, cultivation and fish diseases (2005), Hristovski M., Stojanovski S., National Forum for Animal Protection of Macedonia Skopje;
- 4. Program for fishery advancement and aquaculture in the Republic of Macedonia for 12 years, "Ss. Cyril and Methodius" University Skopje, the Institute of Animal Science Skopje, Department of Fisheries

Email: i.casitovski@yahoo.com

146

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА ТЕМПЕРАТУРАТА НА ФЕРМЕНТАЦИЯ ВЪРХУ РАЗВИТИЕТО НА ЗАКВАСКА ЗА КИСЕЛО МЛЯКО И ПОСТКИСЕЛИННОТО ОБРАЗУВАНЕ

Марин Георгиев¹, Богдан Горанов², Алберт Кръстанов¹, Мария Балтаджиева²

¹Универститет по хранителни технологии – Пловдив ²Изследователска лаборатория за мляко и млечни продукти ЛБ-Лакт

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THE TEMPERATURE OF FERMENTATION ON THE GROWTH OF A STARTER CULTURE FOR YOGURT AND THE POSTACIDIFICATION

Marin Georgiev¹, Bogdan Goranov², Albert Krastanov¹, Maria Baltadjieva²
¹Univercity of food technology- Plovdiv

² Laboratory for examination of Milk and Dairy Products LB-Lact

Abstract

In this article the influence of temperature on the growth of yogurt starter "Rila" was studied, as well as the postacidification during storage. The results have showed that although the temperature in the range of $40\text{-}42^{\circ}\text{C}$ had an insignificant influence on the coagulation time, it affected the intensity of the processes occurring in the cells of L. bulgaricus. In the yogurt produced at 42°C , there was a lower intensity postacid formation during storage. At both fermentation temperatures, reciprocal values of death rate constant of lactic acid bacteria were determined, indicating that the strains of the selected starter cultures express high resistance to the lactic acid.

Key words: Yogurt, Postacidification, Starter culture

1. Въведение:

Доказано е, че традиционното българско кисело мляко, в сравнение с другите млека от типа йогурт, има най-високото съдържание на активни Streptococcus salivarius subsp. thermophilus и Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus, придаващи на готовия продукт високи функционални и биологични свойства (Chomakov, H., 2005). Синтезираните антимикробни вещества от тази микрофлора оказват антимикробно действие върху Mycobacterium tuberculosis, Salmonella typhimurium, Staphylococcus aureus, Esch. Coli, Shigella sonnei и др., с което прави българското кисело млякото лечебен продукт. Отличителна особеност на традиционното българско кисело мляко в сравнение с другите млека от типа йогурт е високото съдържание на активни Streptococcus salivarius subsp. thermophilus и Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus, придаващи на готовия продукт храна с високи функционални и биологични свойства (Chomakov, H., 2005).

През последните години вкусът на консуматорите се насочва към кисели млека с по-слабо изразен кисел вкус, но това се постига при случай, че се използват закваски за ферментационния процес с по-ниско съдържание или отсъствие на $L.\ bulgaricus$, с което се понижават здравословните и биологични свойства на киселото мляко. За това се налага

селекцията на закваски, съдържащи L. bulgaricus с по-ниска посткиселинообразуваща способност при съхранение.

За целта следва да се изучи влиянието на факторите, от които зависи активността на киселинообразуването на $L.\ bulgaricus$. Основен фактор се явява температурата на култивиране на закваската.

2. Материали и методи

- 2.1 Материали
- 2.1.1 Използвана е закваска "Рила", прилагана за получаване на традиционно българско кисело мляко, отговарящо на изискванията към продукта и съдържаща Lactobacillus delbrueckii subsp. bulgaricus и Streptococcus thermophilus
- 2.1.2 Изходното мляко е стандартизирано, хомогенизирано и пастьоризирано по изискванията на стандарта (BDS 12:2010) със следните физикохимични показатели: Масленост-2,9%, СБО- 9,6%, белтък- 3,7%, киселинност- 16^{0} Т и рН- 6,6. Ферментацията е проведена при два режима на термостатитеане $40~^{0}$ С и $42~^{0}$ С. Количеството на закваската е 0.033%.
 - 2.2 Методи за анализ
 - 2.2.1 Титруема иселинност по метод на Тьорнер, съгласно BDS 1111-80
 - 2.2.2 Активна киселинност (рН) потенциометрично с помощта на рН-метър РНТ 004ТА.
- 2.2.3 Жизнеспособи клетки (cfu/g)- идентифициране и изброяване на характерните микроорганизми в агарови хранителни среди: по метода в BDS ISO 7889/IDF 117
- 2.3 Моделиране на кинетиката на ферментационния процес е извършено по моделът на Weibull (Tishin V.B and A.V Fedorov, 2016; Tishin V.B. and O.V Golovinskaya, 2015) с уравненията:

$$X_{\rm E} = \mu_m \frac{1}{1 + he^{-\mu\tau}} \qquad K_{\rm T} = a - be^{-(q\tau)^{\delta}}$$

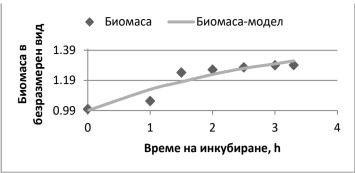
където: $X_{\mathcal{B}}$ е биомаса в безразмерен вид; μ_m — максимална специфична скорост на растеж, $h^{\text{-}1}$; μ — относително (средна) скорост на растеж в интервал от τ =0 до τ = τ_i ; b — емпиричен коефициент, отчитащ разликата в биохимичните процеси, протичащи в клетките и тяхната интензивност в зависимост от условията на култивиране; τ — време, h, q — максимална специфична скорост на посткиселинно натрупване на млечна киселина, ${}^{\text{o}}\text{T}/\text{cfu.g.h}$; τ -време на съхранение, h; k — титруема киселинност, ${}^{\text{o}}\text{T}$; a — максимална стойност на титруемата киселинност, ${}^{\text{o}}\text{T}$ при τ $\rightarrow \infty$; b (в модела на Weibull) — коефициент равен на разликата между максималната и началната титруема киселинност ${}^{\text{o}}\text{T}$; δ — показател, определящ изменението на формата на кривата или изменението на скоростта на натрупване на млечна киселина във времето.

3. Резултати и обсъждане

Резултатите от серия експерименти относно влиянието на температурата върху времето на коагулация, титруемата киселинност и броя на жинеспособните клетки (cfu/g), както и посткиселинообразуващата способност на закваската и съдържанието на активни клетки на лактобацили при хладилно съхранение са представени на фиг. 1 и фиг. 2.

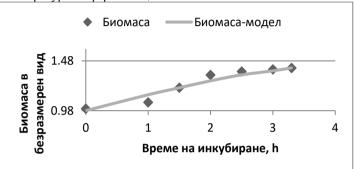
Те показват слабо влияние на температурата върху времето на коагулация, като пробите, термостатирани при 40 0 C коагулират за 3 часа и 20 минути, а тези при 42 0 C коагулират за 3 часа и 30 минути. Концентрацията на активни клетки на *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus* при млеката получени при температура 40 0 C на 24-ти час е съответно 1,4*10 9 и 3,5*10 12 , а тази на млеката получени при 42 0 C е съответно 7,2*10 8 и 3,2*10 12 .

Резултатите от математичното моделиране са представени на Фиг.1 и 2., а в таблица 1 са изведени кинетичните уравнения в явен вид и са отразени кинетичните коефициенти.



Фиг.1 Сравнение на опитните данни с тези на модела на логистична крива за Lactobacillus

bulgaricus при температура на ферментация 40°C



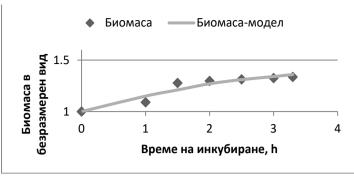
Фиг.2 Сравнение на опитните данни с тези на модела на логистична крива за Streptococcus thermophilus при температура на ферментация $40^{\circ}\mathrm{C}$

Таблица 1. Кинетични коефициенти и уравнения в явен вид на щамовете от изследваната закваска при температура на ферментация на млякото 40°C

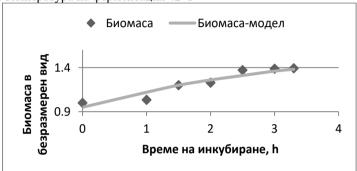
Sumbuenta inpir rem				,		
Щам	$\mu_{\rm m}, h^{-1}$	μ, h ⁻¹	b	\mathbb{R}^2	e	Уравнение
L.bulgaricus	1,423	0,511	0,439	0,9554	0,049	$X_{b} = 1,423 \frac{1}{1 + 0,439e^{-0.511.\tau}}$
St.thermophilus	1,543	0,567	0,633	0,9536	0,069	$X_{\rm B} = 1,543 \frac{1}{1 + 0,633e^{-0.567.\tau}}$

От Фиг.1, Фиг.2 и Табл.1 е видно, че моделът описва с необходимата точност експерименталните резултати. Това се потвърждава и от високите коефициенти на корелация (0,9554 и 0,9536), както и от ниската идентификационна грешка (0,049 и 0,069). От кинетичните параметри представени в Табл.1 се вежда, че St. thermophilus се развива с по-високи максимална и относителна скорост на растеж в сравнение с L. bulgaricus. Коефициентът в при St. thermophilus е близо 1,5 пъти по висок от този при L. bulgaricus, което показва, че при тази температура в клетките на коките протичат по интензивни биохимични процеси.

Аналогични изследвания са проведени и при ферментация на млякото със същата закваска при 42 °C. Резултатите от тези изследвания са отразени на фиг. 3, фиг. 4 и таблица 2.



Фиг.3 Сравнение на опитните данни с тези на модела на логистична крива за *Lactobacillus bulgaricus* при температура на ферментация 42°C



Фиг.4 Сравнение на опитните данни с тези на модела на логистична крива за *Streptococcus thermophilus* при температура на ферментация 42°C

Таблица 2. Кинетични коефициенти и уравнения в явен вид на щамовете от изследваната закваска при температура на ферментация на млякото 42°C

Щам	$\mu_{\rm m},{\rm h}^{-1}$	μ, h ⁻¹	b	\mathbb{R}^2	e	Уравнение
щам	μm, 11	μ, 11	U	IX.	C	3 равнение
L.bulgaricus	1,458	0,561	0,464	0,9554	0,049	1
0					,	$X_{\rm B} = 1.458 \frac{1}{1 + 0.464e^{-0.561.\tau}}$
						1 0,1010
~ 1 1.1	1.506	0.500	0.600	0.050	0.060	1
St.thermophilus	1,526	0,528	0,609	0,9536	0,069	V = 1576
						$X_{\rm B} = 1,526 \frac{1}{1 + 0,609e^{-0.528.\tau}}$
						1 1 0,0070

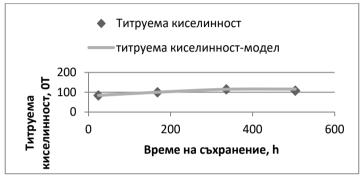
От кинетичните параметри представени в табл.2 е видно, че с повишаване на температурата на ферментацията нараства максималната специфична и относителна скорост на растеж $(1,458h^{-1}u\ 0,561h^{-1})$ на $Lactobacillus\ bulgaricus\$ в сравнение с тези при $40\$ °C. същата тенденция се забелязва и за коефициента b (0,464). Това говори за интензифициране на биохимичните процеси в клетките на $Lactobacillus\ bulgaricus\$, поради приближаване на температурата до оптималната за развитие на лактобацилите.

От данните представени в Табл.1 и Табл.2 се вижда, че с повишаване на температурата на ферментация става незначително понижение на максималната специфична и относителна скорост на растеж на *Streptococcus thermophilus*. Същата тенденция се наблюдава и за коефициентът b. Това показва, че изследваният температурен интервал 40-42 °C е оптимален за развитието на коковите форми.

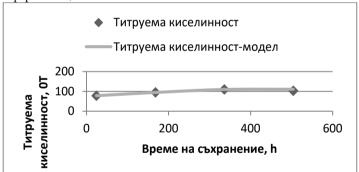
От проведеното математично моделиране се установи, че температурата оказва влияние повече на *Lactobacillus bulgaricus* в сравнение с *Streptococcus thermophilus*.

При ферментация на млякото при 40 °C се достига до по-висока киселинност в края на коагулацията (84 °T) в сравнение с тази при 42 °C (78 °T). Това може да бъде обяснено с отношението на относителните скорости на растеж на единия и другия микроорганизъм в асоциираната симбиотична двойка. При ферментация при 40 °C μ_{St} > μ_{Lb} тоест относителната скорост на растеж на стрептококите е по-голяма от тази на лактобацилите. Това от своя страна води до по-бързо изчерпване на разтворения кислород от стрептококите при което се създават анаеробни условия стимулиращи киселинообразуването (Varfolomer S.D. and K.G. Gurevich 1999; Varfolomer S.D. and S.V. Kalyuzhny 1990).

На фиг.4, фиг.5, фиг.6. са отразени резултатите от математично моделиране на относителната скорост на посткиселиннообразуване на млечна киселина с модела на Weibull, сравнени с експерименталните данни на млеката съхранявани 21 дни. На табл. 3 и 4 са отразени кинетичните параметри на моделите и уравненията в явен вид.



Фиг.5 Сравнение на опитните данни с модела на Weibull на млека получени при температура на ферментация 40°С



Фиг.6 Сравнение на опитните данни с модела на Weibull на млека получени при температура на ферментация 42°C

Таблица 3. Кинетични параметри на модела на Weibull

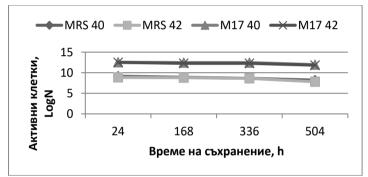
Температура °C	a, °T	b, °T	q, °T/cfu.cm ³ .h	δ	\mathbb{R}^2	e
40	116	32	5,4.10-6	2,30	0,9989	0,0017
42	111	33	6,9.10-6	2,25	0,9990	0,0015

Таблица 4. Кинетични уравнения в явен вид за моделиране на кинетиката на посткиселинно

натрупване на млечна киселина при съхранение

Температура °C	Уравнение
40	$K_T = 116 - 32.e^{-(5,5.10^{-6} \text{r})^{2,30}}$
42	$K_T = 111 - 33. e^{-(6.9.10^{-6}\tau)^{2.25}}$

От представените на фиг.4 и фиг.5 данни е видно, че моделите описват много точно експерименталните данни. Проведените експерименти показват, че относителната скорост на посткиселиннообразуване на млечна киселина са приблизително равни. Същата тенденция се отнася и за коефициентът δ , показващ изменението на интензивността на киселинообразуване във времето (2,30 и 2,25). От това следва, че процесът на посткиселиннообразуване при съхранение на млеката, получени при 42°С ще протича с помалка интензивност, поради по-ниската стойност на коефициентът δ , в сравнение с този при 40°С.



Фиг. 7 Изменение на концентрацията на активни клетки стрептококи и лактобацили в млека получени при температура на ферментация 40°C и 42°C, съхранявани при хладилни условия за 21 дни

От резултатите представени на фиг.7 се вижда, че млеката получени и при двете температури запазват висока концентрация на активни клетки около 10^8 cfu/g за лактобацилите и около 10^{11} cfu/g за стрептококите. За да се установи скоростта на отмиране на клетките от закваската при съхранението бе извършено математично моделиране, резултатите от което са представени на 5

Таблица 5 Кинетични параметри от кинетиката на отмиране

Температура °C	щам	K, h ⁻¹	1/K,
40	L.bulgaricus	0,0032	313
42		0,0037	279
40	St.Thermophilus	0,0025	400
42		0,0032	313

От направеното моделиране и данните, представени в таблица 5 се установява, че скоростите на отмиране на активни клетки и реципрочната и стойност са близки за двете температури.

4. Изводи

От направените изследвания могат да се формулират следните по-важни изводи:

- 1 Температурата в диапазона 40-42 0 С оказва незначително влияние върху веремето на коагулация.
- 2 При температура на ферментация $40~^0$ С се наблицюдава по-интрензивен растеж на Streptococcus thermophiles в сравнение с Lactobacillus bulgaricus
- $3~{\rm C}$ повишаване на температурата на $42~{\rm ^0C}$ се интензифицират биохимичните процеси в клетките на LB
- 4 Високите реципрочни стойности на константата на отмиране показва повишена устойчивостта на щамовете към натрупващата се млечна киселина.
- 5 Температура 42 0 С е по-подходяща за получаване на кисело мляко със закваска съдържаща *Lactobacillus bulgaricus* и *Streptococcus thermophilus*.

5. Литература

BDS 1111-80. Milk and milk products. Determination of acidity

BDS ISO 7889: 2005. Yoghurt. Listing of characteristic microorganisms. Technique of colony counting at 37 $^{\circ}$ C.

Varfolomer S.D., K.G. Gurevich, Biokinetics: A Practical manual, Moscow, 1999 (in Russian) Varfolomer S.D., S.V. Kalyuzhny, Biotechnology: Kinetic fundamentals of microbiological processes, Higher School, Moscow, 1990 (in Russian)

Tishin V.B, A.V Fedorov, Features of the search for mathematical models of the kinetics of microbial cultivation, Scientific Journal of NIU ITMO. Series Unit Operation of Food Production, No. 4, 2016 (in Russian)

Tishin V.B., O.V Golovinskaya, Experiment and search for mathematical models of the kinetics of biological processes, ITMO, St. Petersburg, 2015 (in Russian)

Chomakov, H., International symposium on original Bulgarian yogurt, Sofia 2005, p. 21-35

Tamime, A.Y.; Robisons, R.K. Chapter 2 Backround to manufacturing practice. In Tamime and Robinson's Yogurt: Science and Technology, 3rd ed.; Woodhead Publishing LTD: Cambridge, UK, 2007; pp. 11–118

Walstra, P.; Wouters, J.T.M.; Geurts, T.J. Chapter 22 Fermented milks. In Dairy Science and Technology; Taylor & Francis Group, LLC: Boca Raton, FL, USA, 2006; pp. 551–573

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

INFLUENCE OF ALTITUDE IN MILK QUALITY

¹Xhavit Ramadani, ²Dilaver Salihu, ²Valbona Ramadani, ³Lorikë Salihu

¹Faculty of Agriculture and Veterinary; University of Prishtina "Hasan Prishtina", Prishtinë, Bulevard "Bill Clinton", nn, 10000 Prishtinë - Republic of Kosovo.

²Faculty of Food Technology, University of Mitrovica"Isa Boletini", Mitrovicë - Republic of Kosovo.

³University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.

Abstract

Milk is one of the most important foods that people consume. The purpose of this study was investigation the influence of altitude in physico-chemical parameters and the somatic cells count of fresh milk. During 2016, milk samples were obtained from nine dairy farms located in different areas of Kosovo with different altitudes, ranging from 389, 512, 582, 585, 636, 888, 1008, 1040 up to 1142 m. Milk samples were analyzed in total solids, fat, solids non fat, proteins, lactose, ash, density, freezing point, pH value, titration acidity and somatic cells count. Obtained results of the study showed a good average of milk composition. In order to determine the differences in milk quality depending on altitude, the results of the study showed that the altitude did not have a statistically significant influence on any of the physico-chemical parameters and on the somatic cells count of the analyzed milk. Key words: *Milk quality, altitude*

INTRODUCTION

Milk is one of the most important food for human nutrition (Buldini et al., 2002). Quality of milk is determined by chemical composition, physical characteristics and hygienic parameters. According to Alcomo, (1996), Abdalla et al., (2013) milk is almost a full nutrition of high nutritional value containing protein, fat, carbohydrates, vitamins and minerals. Acording to Claeys et al., (2014), the composition of the milk of all mammals can vary considerably. These variations may be due to the influence of genetic factors (on the level of the species and on the level of the breed), physiological factors (eg lactation phase, milking interval), nutritional factors (eg composition and value of feed energy) and environmental conditions (eg location and season). Moreover, Čačić et al., (2003) emphasized that the main indicators of hygienic quality of milk (total number of microorganisms and somatic cell count - SCC) play an important role in milk quality. The purpose of this study was investigation the influence of altitude in physico-chemical parameters and the somatic cells count of fresh milk.

MATERIAL AND METHODS

During 2016, fresh milk samples were obtained from nine milk dairy farms located in different areas of Kosovo with different altitudes, ranging from 389, 512, 582, 585, 636, 888, 1008, 1040 up to 1142 m. In each of the farms, 5 heads of dairy cows were selected, a total of 45 cows and in each of them, milk samples with a volume of about 200 ml was taken according to IDF standard 50 B: 1985 (*Grüner and Filajdić*, 1993). Milk samples were analyzed in total solids, fat, solids non fat, proteins, lactose, ash, freezing point, density, pH value, titration acidity and somatic cells count. Results were statistically analyzed using JMP 7.0 statistical package. Solids non fat, fat, proteins, lactose and freezing point were analysed with Lactostar "Funke Gerber" apparatus, according to the combined thermo-optic method; total solids - by calculation of fat and solids non fat content; density (specific weight) with the picnometer (*Bajt et al.*, 1998); titration acidity by titration method according to Henkel Soxhlet; active acidity (pH value) - with pH meter GLP 21 - "Crison", (*Bajt et al.*, 1998); Somatic cell count - with Somatic Cell Counter MT05.

Results were statistically analyzed using JMP 7.0 statistical package. Obtained results includes the determination of the average value, the minimum and maximum values, standard deviation, coefficient of variation and P value of significance between analyzed samples.

RESULTS AND DISCUSIONS

Results obtained with the purpose to investigate physico-chemical composition and somatic cell count of the milk depending on altitude, are presented in table 1.

The data presented in table 1 shows that generaly, milk produced in different altitudes, had a good average of composition, which is proved through physical-chemical parameters and SCC. Analyzed milk had the physical-chemical composition and the number of somatics cell within the limits allowed by administrative instruction MA–No. 13/2011 for quality standards and grade of fresh milk.

The content of the total solids of the analyzed milk samples ranged between 12.06% to 13.51%, with average value of 12.92%. Average values have been within the limits specified by administrative instruction for quality standards and grade of fresh milk. This parameter expresses a tendency to increase depending on altitude, but differences in these values are considered to be statistically nonsignificant (P=0.5194).

The lowest value of fat within this research was 3.66 % and the highest value 4.84 %. There was no trend of changing in values depending on altitude, and the differences in this quality parameter between the different points of altitude were statistically nonsignificant (P=0.5637).

The lowest average of protein value (3.15 %) is displayed in altitude of 1040 m., while the highest value (3.49 %) in altitude of 389 m. Average results obtained in this research (3.36 %) were comparable to **Konte**, **(1999)**, who analyzing the composition of milk from different mammals, in cow constated protein content on the average of 3.5 %. In our research, this parameter depending on altitude, also has value movement, with a slight tendency toward decrease, but statistically nonsignificant (P=0.2008).

Table 1. Physico-chemical composition and somatic cell count depending on altitude

Altitu	Total	Fat	Solids non	Protein	Lactose	Ash	Density	Acidity		Somatic
de (m)	solids (%)	(%)	fat (%)	s (%)	(%)	(%)	(gr/cm ³)	°SH	pН	cell count /mL
389	12.79 ab	4.30 ab	8.49 b	3.49 a	4.67 a	0.84 a	1.032 ab	7.86 a	6.63 abc	198000 bcd
512	13.03 ab	3.91 ab	9.00 ab	3.38 ab	4.65 a	0.72 ab	1.030 ab	7.80 ab	6.59 abc	734000 abc
582	12.06 b	4.18 ab	8.90 ab	3.41 ab	4.52 a	0.53 °	1.031 ab	7.50 ab	6.73 a	432000 ^d
585	12.84 ab	4.16 ab	8.68 ab	3.47 a	4.66 a	0.73 ab	1.031 ab	7.11 b	6.53 °	224000 ^{cd}
636	12.83 ab	4.18 ab	8.83 ab	3.44 a	4.57 a	0.65 bc	1.032 ab	7.54 ab	6.70 ab	429000 a
888	13.01 ab	4.14 ab	8.87 ab	3.25 ab	4.83 a	0.81 a	1.030 b	7.64 ab	6.62 abc	274000 abc
1008	12.85 ab	3.66 b	9.19 a	3.27 ab	4.65 a	0.80 ab	1.036 ab	7.52 ab	6.54 bc	242000 bcd
1040	13.39 a	4.50 ab	8.89 ab	3.15 b	4.79 a	0.76 ab	1.031 ab	7.48 ab	6.61 abc	220000 ^{cd}
1142	13.51 a	4.84 a	8.68 ab	3.40 ab	4.63 a	0.78 ab	1.037 a	7.32 ab	6.65 abc	318000 ab
Avera ge	12.92	4.21	8.84	3.36	4.66	0.74	1.032	7.53	6.62	341222
Min.	12.06	3.66	8.49	3.15	4.52	0.53	1.030	7.11	6.53	198000
Max.	13.51	4.84	9.19	3.49	4.83	0.84	1.037	7.86	6.73	734000
StDev	0.41	0.33	0.20	0.11	0.10	0.10	0.003	0.23	0.07	171052
CV, %	3.20	7.93	2.29	3.39	2.08	12.99	0.246	3.04	1.00	50.13
P value	0.5194	0.5637	0.6813	0.2008	0.1873	0.0087	0.3616	0.6198	0.2636	0.0116

^{*} Levels not connected by same letter in superscript are significantly different

The lactose content ranged between 4.52 % at altitude of 582 m., and 4.83 % at altitude of 888 m. Average value of lactose (4.66 %) in all analysed samples was within the limits set by the milk quality regulation. Moreover, this parameter between all analysed points of altitudes showed values which were statistically nonsignificant (P=0.1873).

Lowest average value (0.53 %) of mineral substances was recorded at altitude of 582 m., while the highest value (0.84 %) at altitude of 389 m. This parameter also had increase and decrease of values depending on altitudes, but it was found that differences between different points of altitude were statistically nonsignificant (P=0.0087).

The lowest value of density (1.030 gr/cm^3) was recorded at altitude of 512 m., and 888 m., while the highest (1.037 gr/cm^3) in altitude of 1142 m. The results showed movement of the values, with a slight and statistically nonsignificant tendency to increase depending on altitude (P=0.3616).

Analysed milk at all points of altitude has been within the limits, set by regulation (6.8-7.5 °SH) for the titration acidity value and has met the quality criteria for processing. This parameter shows a slight decrease in value from 7.88 °SH as recorded at an altitude of 389 m., up to 7.32 °SH in the altitude of 1142 m., but was found to be statistically nonsignificant between analysed points (P=0.6198).

The pH value is found to be within the limits set by the milk quality regulation (6.3-6.9). The milk analyzed within this research, has shown values with small movements and statistically nonsignificant differences. There were no tendency of increasing or decreasing of values depending on altitude (P=0.2636).

Somatic cell count is an indicator of hygienic quality of milk and a general indicator of the health status of the udder (*Rupić*, 1988). According to administrative instruction for quality standards and grade of fresh milk, cow milk should contain less than 300.000 SCC/ml. At all points surveyed depending on altitude, except in the altitude of 512 m. (734000), 582 m. (432000),

and 636 m. (429000) the milk had a somatic cell count within the limits prescribed by regulation (\leq 300000) for fresh milk, derived from health animals. This parameter has also moved towards increasing and decreasing of values, but with statistically nonsignificant differences (P=0.0116) depending on altitude

CONCLUSIONS

As a general conclusion of this research, it can be concluded that obtained results of the study showed a good average of milk composition. In order to determine differences in milk composition depending on the altitude, the results of the study showed that the altitude did not have a statistically significant influence on any of the physico-chemical components and the somatic cells count of the analyzed milk.

REFERENCES

- 1. Abdalla, M. O. M., Hassabo, A. A. and Elsheikh, N. A. H. (2013): Assessment of some heavy metals in waste water and milk of animals grazed around sugar cane plants in Sudan. Livestock Research for Rural Development 25 (12).
- 2. Alkomo, E. (1996): Fundamentals Microbiology Fifth edition, State university of New York p.732.
- 3. Bajt, N., Golc-Teger, S., Pirkamajer, E. (1998): Mleko in mlečni izdelki. Zavod Republike Slovenije za šolstvo. Ljubljana.
- 4. Buldini, P. L., Cavalli, S. and Sharana, J. L. (2002): Matrix removal for the ion chromatographic determination of some trace elements in milk. Microchemical Journal 72: 277-284.
- 5. Claeys, W. L. Verraes, C., Cardoen, S., De Block, J. B., Huyghebaert, A., Raes, K., Dewettinck, K., Herman, L. (2014): "Consumption of raw or heated milk from different species: An evaluation of the nutritional and potential health benefits," Food Control, vol. 42, pp. 188-20.
- 6. Čačić, Zrinka., Kalit, S. Antunac, N. Čačić, M. (2003): Somatske stanice i čimbenici koji utječu na njihov broj u mlijeku. Mljekarstvo 53 (1) 23-36, 2003.
- 7. Grüner, M., Filajdić, M. (1993): IDF Standard 50 B:1985. Mlijeko i mliječni proizvodimetode uzorkovanja. Mljekarstvo 43/3. Zagreb. 223-257.
- 8. JMP-IN 7.0 (2007). The statistical Discovery Software TM. SAS Institute.
- 9. Kalit, S., Lukac-Havranek, Jasmina (1998): Current status of somatic cell count (SCC) in the milk from individual farm in Croatia. Milchwissenshaft.
- 10. Administrative Instruction MA–No. 13/2011 For amendment and supplementation of Administrative Instruction MA No.20/2006 Quality standards and grade of fresh milk. Government of Kosovo/Ministry of Agriculture, Forestry and Rural Development.
- 11. Konte, M. (1999). Le lait et les produits laitiers. Développement de systèmes de productions intensives en Afrique de l'ouest. Université de Nouakchott (R.I.M) Faculté des Sciences et Technologies des aliments, B. P. 5026. ISRA/ URV LNERV/FEVRIER : 2-25.
- 12. Rupić, V. (1988): Porodiljstvo. U: Veterinar u kući. Druga knjiga, Logos, Split, 153-246.

Corresponding author, e-mail: Xhavit Ramadani, xhavit.ramadani@uni-pr.edu

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

ТООLВОХ КЪМ ПРОГРАМАТА МАТLАВ ЗА ВЪВЕЖДАНЕ В КОМПЮТЪР, ВИЗУАЛИЗАЦИЯ И ОБРАБОТВАНЕ НА АНАЛОГОВИ СИГНАЛИ

Иван Рачев

ТУ-София, Филиал Пловдив, Катедра "Електроника", гр. Пловдив, бул. "Санкт Петербург"63

MATLAB TOOLBOX FOR IMPORTING TO PC VISUALIZATION AND PROCESSING OF ANALOG SIGNALS

Ivan Rachev

TU-Sofia, Plovdiv Branch, Department of Electronics, Plovdiv, 63 Sankt Petersburg, blvd

Abstract: This article presents a toolbox created in MATLAB IDE. The toolbox is designed to import analog signal into a PC. Besides, visualization of the imported analog signal and assessment of its parameters is being provided. The paper also presents an approbation of the toolbox in the mode of importing signal from a microphone and a photo receiver CCD line type. Recommendations are made in respect to its application.

Key words: Matlab toolbox, Analog Input block, receiver CCD line type, microphone.

Въведение

В последните години все по-голямо приложение намират компютърноинтегрираните средства за измерване на електрични величини. Това се обяснява с все поголямото приложени на компютрите (PC), от една страна, както и с допълнителните възможности, които тези устройства предоставят, от друга. Част от тези възможности са запис на резултатите от измерванията, възможност за тяхното изпращане по Internet, обработване на сигналите и др. От представеното следва, че усъвършенстването и автоматизирането на съществуващите средства за измерване и създаването на нови, вероятно, ще има важно значение и ще бъде винаги актуална задача.

Както е добре известно, повечето физични величини са аналогови и за въвеждането им в РС е необходима тяхната дискретизация по аргумент и по ниво. Тази задача се осъществява от аналого-цифрови преобразуватели. На практика се използват специализирани устройства, наричани адаптери. Съвременните адаптери имат висока разделителна способност, скорост на преобразуване и динамичен обхват на входните

аналогови сигнали. Голямо приложение намират предлаганите адаптери от фирмите "National Instrument" и "Advantech" (адаптерите PCL-812 и PCL-812) [1,2]. При понискочестотно приложения, в качеството на адаптер се използва и звуковата карта на компютъра.

В тази статия е представено разработването на Toolbox, предназначен за въвеждане на аналогови сигнали в PC, определяне на техни параметри и тяхната обработка. Последната може да бъде различна в зависимост от спецификата на използване. Целта на разработката е изследване на създадения програмен продукт и даване на препоръки относно условията за неговото използване и очакваните при това резултати.

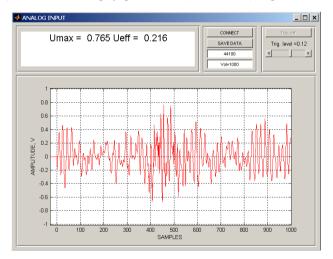
Като среда за програмиране в разработвания програмен продукт е избрана средата, създадена от програмата MATLAB. Причината за това е, че тя предлага редица готови инструменти за въвеждане и обработване на сигналите, както и много добри графични възможности за визуализация на резултатите [3].

Описание на разработения програмен продукт

Като се има предвид приложението на разработвания Toolbox, то той трябва да отговаря на следните основни изисквания:

- да има подходящ (friendly) графичен потребителски интерфейс, т.е. да не се изискват знания в областта на компютърните системи и даже познаване на MATLAB при работа с него:
- резултатите от визуализацията и изчисленията да могат да се записват върху електронен носител, да се изпращат по Internet и да се разпечатват в документация.

След стартиране на програмата се създават графичен интерфейс, обект аналогов вход (analoginput) и се добавя хардуерен канал (addchannel). Чрез тях се задават типа на



Фиг.1. Графичен интерфейс на разработения програмен продукт.

използваното устройство (*адаптер*), размерът на буфера и др. параметри, които определят въвеждането на сигнала.

Графичният интерфейс на програмата е показан на фиг.1. Той съдържа четири панела. В горния ляв панел е разположен текстов прозорец за изобразяване на текстова

информация. В случая е показана максималната стойност на сигнала U_{\max} в снетата извадка и нейната ефективна стойност, определена със зависимостта

$$U_{\mathit{eff}} = \sqrt{\frac{1}{N}.{\sum_{k=1}^{N}U_{k}^{2}}} \; . \label{eff}$$

В последната формула N е броят на снетите отчети, а с U_k е означена стойността на k - тия отчет на сигнала.

В горния среден панел са разположени инструментите за управление на въвеждането. С превключвателя "CONNECT/DISCONNECT" се включва/изключва преобразуването на аналоговия сигнал и въвеждането му в РС. Важни свойства на обекта "аналогов вход" са обем (размер) на буфера и скорост на преобразуване, които може да се променят с редактируеми текстови прозорци, разположени в същия панел. На фиг.1 обемът на буфера е 1000 отчета, скоростта — 44100 отчета в секунда. След запълване на буфера се изпълнява функция, която изобразява сигнала от извадката в графичния прозорец, разположен в долния панел, и осъществява предварително зададени изчисления върху извадката (в случая $U_{\rm max}$ и $U_{\rm eff}$).

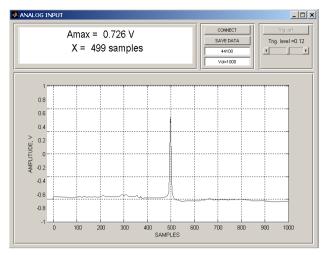
В десния панел са разположени инструменти за автоматично включване на преобразуването при първото надвишаване на входния сигнал на предварително зададена стойност, което е т.нар. тригериране. Напрежението на тригериране се променя със слайдер в интервала $(-1 \div +1) V$, а включването на този режим се осъществява с превключвателя "Trig. on/ Trig. off".

Апробацията на разработения Toolbox

За апробация на разработения Toolbox е използвана звуковата карта на PC, т.е. използваният адаптер е "winsound ". Първоначално бе подаден сигнал от микрофон към микрофонния вход на звуковата карта. При наличие на звук, в графичния прозорец се наблюдава осцилограма на извадката, а в текстовия се визуализират максималната и ефективната стойност на сигнала. Този резултат, представен на фиг.1, показва коректна работа на системта в "режим на осцилоскоп".

За изпробване на определянето на параметрите на сигнала бе подаден на линейния вход сигнал от синосоидален генератор. Амплитудата на сигнала бе $1\ V$, при което бе определена ефективна стойност приблизително $0.7\ V$.

По-интересно приложение на разработения Toolbox е в оптоелектронните устройства за безконтактно определяне на малки премествания [4]. В този случай върху фотоприемник тип "линийка" се проектира изображение на процеп, което променя положението си при преместване. Сигналът в изхода на фотоприемника е най-често аналогов и се извежда във вид на "порции" (кадри) с обем, равен на броя на фоточувствителните елементи на фотоприемника. Този сигнал след нормализация се подава на линейния вход на звуковата карта. Осцилограмата на изходния сигнал при използване на линийка ССD133 с 1024 елемента е показан на фиг.2. За преместването се съди или по номера на елемента с максимална осветеност, или по номера на елемента, съответстващ на енергийния център на петното [4]. В разглеждания случай, програмата определя номера на максимално осветения елемент X.



Фиг.2. Сигнал от ССD линийка тип CCD133.

Експериментирането със създаденото програмно приложение показва, че използването едновременно на много инструменти за обработване на сигнала (филтрация, модулация, определяне на средна и средно-квадратична стойност и др.) е затруднителна и в повечето случаи нежелана задача. Това означава, че създаването и използването на един такъв "универсален" Toolbox е нерационално. Поради това се препоръчва да се използват различни Toolbox-ове в зависимост от конкретното приложение.

Литература

- [1]. www.ni.com.
- [2]. www.advantech.eu.
- [3]. www.mathworks.com.
- [4]. Рачев, И., *Приложение на линейните фотоприемници TSLXXXX за безконтактно измерване на премествания*, Списание на Технически университет София, филиал Пловдив, България Фундаментални науки и приложения, том 21, книга 1, ISSN1310-8271, 2015, стр.299 302.

Адрес за връзка: e-mail: ivr@tu-plovdiv.bg

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

ЕЛЕКТРООВЛАКНЕНИ МАТЕРИАЛИ ОТ ФЛУОР-СЪДЪРЖАЩИ ПОЛИМЕРИ, ДЕКОРИРАНИ С НАНОЧАСТИЦИ ОТ ZnO: ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА

Мария Георгиева Спасова^{1*}, Невенка Емануилова Манолова¹, Надя Димитрова Маркова², Илия Благоев Рашков¹

¹Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките, 1113 София, България

²Институт по микробиология, Българска академия на науките, 1113 София, България

ELECTROSPUN FIBROUS FLUOR-CONTAINING POLYMER MATERIALS DECORATED WITH ZnO NANOPARTICLES: PREPARATION AND PROPERTIES

Mariya Georgieva Spasova^{1*}, Nevena Emanuilova Manolova¹, Nadya Dimitrova Markova², Iliya Blagoev Rashkov¹

¹Laboratory of Bioactive Polymers, Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, BG-1113 Sofia, Bulgaria

²Institute of Microbiology, Bulgarian Academy of Sciences, BG-1113 Sofia, Bulgaria

Abstract

Nanofibrous materials of fluor-containing polymers and ZnO nanoparticles were prepared by electrospinning and electrospraying techniques. Two types of fluor-containing polymers: poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) were used. ZnO was incorporated in the fibers (design type "in") or was deposited on the fibers' surface (design type "on"). The prepared materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and contact angle measurements. The decoration of fibers with ZnO resulted in increase of their thermal stability and hydrophobicity. The microbiological tests showed the materials exhibited antibacterial activity against the pathogenic microorganism Staphylococcus aureus.

Keywords: PVDF, ZnO, electrospinning, electrospraying, antibacterial activity

Introduction

Recently, increased attention is paid on the self-cleaning effect of natural plant leaves. The excellent water repellent properties of the lotus leaves are due to the combination of a rough structure and the covering waxes on the leaves' surface (Marmur, 2004; Barthlott 1997; Neinhuis 1997).

Inspired by nature, researchers have developed various methods for the preparation of

superhydrophobic surfaces. Recently, electrospinning method was applied to obtain superhydrophobic materials as well (Karim, 2011; Lim, 2010; Cho, 2010). Furthermore, considerable attention has been devoted to fluorine-containing polymers due to their unique characteristics, such as chemical, thermal and oxidative stability, hydrophobicity, excellent mechanical properties and biocompatibility. These characteristics are imparted by the specific properties of fluorine atom (Laroche, 1995). ZnO is nontoxic compound with photochemical and antibacterial activity (Sirelkhatim 2015). Recently, we have reported the possibility to incorporate ZnO nanoparticles in PVDF and PVDF-HFP nanofibers by electrospinning (design type "in") (Spasova 2016). The incorporation of ZnO nanoparticles resulted in an increase of the mean diameter of the composite fibers, improved their thermal stability and increased the hydrophobicity in comparison to the PVDF and PVDF-HFP fibers. When placed on the surface of a material, ZnO nanoparticles may increase the surface roughness and therefore to be used for the preparation of superhydrophobic materials.

The aim of the present study is to prepare nanofibrous mats consisting of PVDF or PVDF-HFP fibers and ZnO nanoparticles and to study the properties of the obtained materials with design type "in" and type "on".

Experimental

Materials

Poly(vinylidene fluoride) (PVDF, Aldrich, France) with $\overline{\rm M}_{\rm W}$ =180,000 g/mol and D=2.53; poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP, Aldrich, USA) with $\overline{\rm M}_{\rm W}$ =400,000 g/mol and D=3.07 and commercial nanosized zinc oxide with silanized surface available under the trade mark Zano&20 Plus (Umicore Zinc Chemicals-Belgium) were used. N,N-dimethylformamide (DMF) and acetone were of analytical grade of purity.

Nanofibrous mats of PVDF or PVDF-HFP and ZnO with design type "on"

ZnO-on-PVDF and ZnO-on-PVDF-HFP nanofibrous mats were prepared by simultaneous electrospinning and electrospraying. The mats with design type "on" were fabricated by using two syringe pumps NE-300 (New Era Pump Systems, Inc.) for delivering solutions in DMF/acetone (80/20 v/v): (i) PVDF or PVDF-HFP solution (25 wt% and 20 wt% for PVDF and PVDF-HFP, respectively) for the electrospinning and (ii) ZnO suspension (30 % w/v) in solution of PVDF or PVDF-HFP (0.5 wt%) for the electrospraying. The spinning solutions and suspensions were delivered at a constant rate of 0.5 ml/h. Electrospinning and electrospraying were conducted at a constant tip-to-collector distance of 20 cm, rotation speed of the aluminium collector - 1000 rpm and at constant applied voltage of 25 kV provided by custom-made high-voltage power supply.

Nanofibrous mats of PVDF or PVDF-HFP and ZnO with design type "in"

PVDF, PVDF-HFP, ZnO-*in*-PVDF and ZnO-*in*-PVDF-HFP fibrous mats were prepared according to the procedure described in details elsewhere (Spasova 2016).

Characterization of the nanofibrous materials

The morphology of the fibrous materials was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) with Jeol JSM-5510 (Jeol Ltd., Japan). TEM observations were carried out by JEM-2100 LaB6 (JEOL Co. Ltd.) operating at 200 kV and equipped with EDS elemental analysis. The thermal behavior of the obtained fibrous materials was evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) in the temperature range from 0 to 200 °C at heating rate of 10 °C/min under nitrogen (TA Instruments, DSC Q2000, USA). The thermal stability of the fibrous materials was determined using TA Instruments TGA Q5000, USA under nitrogen flow from r.t. to 800 °C at a heating rate of 10 °C/min. The water contact angles of the fibrous materials were measured using an Easy Drop DSA20E KRÜSS GmbH apparatus, Germany. The antibacterial activity of the fibrous materials against *S. aureus* 749 was evaluated by using the viable cell counting method.

Results

SEM and TEM micrographs are shown in Figure 1 for the ZnO-on-PVDF mat (Figure 1A) and

ZnO-on-PVDF-HFP mat (Figure 1B). As seen from the presented TEM micrographs the Zn particles were distributed in the form of small (ca. 100 nm) or large (1 um) spherical particles on the PVDF and PVDF-HFP fibers. ZnO particles were evenly distributed over the entire surface of the nanofibrous mat. The mean fiber diameter of the composite ZnO-in-PVDF and ZnO-in-PVDF-

HFP fibers was 228±50 nm and 147±39, respectively (Spasova 2016).

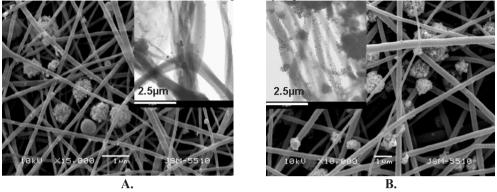


Figure 1. SEM and TEM (inset) micrographs of nanofibrous mats of: A. ZnO-on-PVDF and B. ZnO-on-PVDF-HFP.

The thermal behaviour and properties of the obtained nanofibrous mats were assessed by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TGA) analyses. It was established that the as-spun fibrous mats of PVDF and ZnO-on-PVDF manifest high degree of crystallinity – ca. 42 % and enthalpy of 43 J/g. Similarly the mats of PVDF-HFP and ZnO-on-PVDF-HFP had almost identical values for the crystallinity degree - 18 % and enthalpy of 17 J/g. The incorporation of ZnO nanoparticles in PVDF and PVDF-HFP fibers resulted in decrease in the crystallinity and increase of the amorphous phase of the composite fibers. A possible explanation for the observed decrease in crystallinity is that the addition of the nanofiller in such high concentrations hinders the movement of the polymer chains due to some specific interactions between ZnO and PVDF or PVDF-HFP which hamper the polymer crystallization. The TGA curve for the mats based on PVDF-HFP (Fig. 2B) showed an initiation of degradation at around 350 °C. The incorporation of ZnO in PVDF and PVDF-HFP mats increased their thermal stability. Improvement of the thermal stability was observed as well for the mats with design type "on" where ZnO decorated the surface of the PVDF and PVDF-HFP fibers.

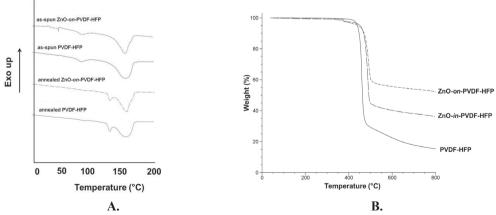


Figure 2. DSC (A.) and TGA (B.) thermograms of the obtained fibers.

The water contact angle values of the obtained nanofibrous materials based on PVDF are shown in

Figure 3. The average values of the water contact angle of PVDF and PVDF-HFP mats were 143±2.3° and 141±2.6°, respectively. The obtaining of novel fibrous mats of PVDF or PVDF-HFP and ZnO nanopraticles with design type "on" resulted in increase of the water contact angle values and in preparation of materials with superhydrophobic properties.

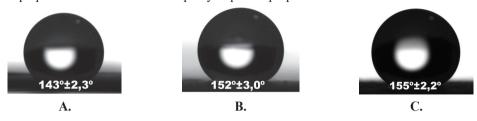


Figure 3. Images of distilled water droplet onto mats of: A. PVDF, B. ZnO-*in*-PVDF and C. ZnO-*on*-PVDF.

The antibacterial activity of all nanofibrous mats prepared in this study was tested against *S. aureus* in liquid medium. The log of the survival cells versus the exposure time for the nanofibrous mats was determined. It was found that the nanofibrous mats of PVDF and PVDF-HFP did not affect the bacterial growth. On the contrary, significant decrease of the number of viable cells was attained after contact of 2 hours with the mats decorated on their surface with ZnO particles (design type "on"). Moreover, all bacterial cells were killed after contact of 24 hours with the ZnO-on-PVDF and ZnO-on-PVDF-HFP mats.

Conclusion

Novel nanofibrous materials based on PVDF and PVDF-HFP decorated with ZnO nanoparticles were prepared. The obtained materials with design type "on" were obtained by using electrospinning and electrospraying techniques. It was found that the decoration of the mats with ZnO resulted in obtaining of materials with improved thermal properties. Moreover, ZnO-on-PVDF mats were superhydrophobic. Furthermore, the mats decorated with ZnO exhibit strong antibacterial activity against *S. aureus* which makes these fibrous materials suitable for potential application as wound dressing materials.

Acknowledgment.

Financial support from the Program for Career Development of Young Scientists, BAS (Grant DFNP-9/20.04.2016) is acknowledged.

References:

- [1] Marmur A., Langmuir, 20, 3517-3519 (2004).
- [2] Barthlott W., Neinhuis C., *Planta*, 202, 1-8 (1997).
- [3] Neinhuis C., Barthlott W., Annals of Botany, 79, 667-677 (1997).
- [4] Karim M. R., Islam M. S., Journal of Nanomaterials, 2011, 1-7 (2011).
- [5] Lim H. S., Baek J. H., Park K., Shin H. S., Kim J., Cho J. H., *Advanced Materials*, 22, 2138-2141 (2010).
- [6] Cho D., Zhou H., Cho Y., Audus D., Joo Y.L., Polymer, 51, 6005-6012 (2010).
- [7] Laroche G., Marois Y., Guidoin R., King M., Martin L., How T., Douville Y., *Journal of Biomedical Materials Research*, 29, 1525-1536 (1995).
- [8] Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N., Ann L., Bakhori S., Hasan H., Hasan D., Mohamad D., *Nano-Micro Letters*, 7, 219 (2015).
- [9] Spasova M., Manolova N., Markova N., Rashkov I., Applied Surface Science, 363, 363 (2016).

^{*}e-mail: mgspasova@yahoo.com mspasova@polymer.bas.bg

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

НОВИ КУРКУМИН-СЪДЪРЖАЩИ НАНОВЛАКНЕСТИ МАТЕРИАЛИ НА ОСНОВАТА НА ЦЕЛУЛОЗЕН АЦЕТАТ, ПОЛУЧЕНИ ЧРЕЗ ЕЛЕКТРООВЛАКНЯВАНЕ И ЕЛЕКТРОРАЗПРЪСКВАНЕ

Петя Цекова^{1*}, Мария Спасова¹, Невенка Манолова¹, Илия Рашков¹, Надя Маркова²

¹Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките

²Институт по микробиология, Българска академия на науките

NOVEL CURCUMIN-CONTAINING CELLULOSE ACETATE-BASED NANOFIBROUS MATERIALS PREPARED BY ELECTROSPINNING AND ELECTROSPRAYING

Petya Tsekova^{1*}, Mariya Spasova¹, Nevena Manolova¹,
Iliya Rashkov¹, Nadya Markova²

¹Laboratory of Bioactive Polymers, Institute of Polymers,
Bulgarian Academy of Sciences

²Institute of Microbiology, Bulgarian Academy of Sciences

Abstract

Curcumin is a naturally occurring phenolic compound with antioxidant properties and antimicrobial activity. The extremely low water solubility of curcumin limits the possibilities for its application in the biomedical field. New polymer materials for enhanced release of curcumin in aqueous medium were developed. Different approaches were used to create curcumin-containing cellulose acetate-based nanofibrous materials of various design using electrospinning and electrospraying. The effects of the composition and the design of the materials on curcumin release were studied. The curcumin-loaded materials exhibited antibacterial activity against pathogenic microorganisms. The results suggest that the obtained new materials are promising for wound dressing applications.

Key words: electrospinning, electrospraying, fibrous materials, curcumin, cellulose acetate

Introduction

Cellulose is the most abundant naturally occurring polysaccharide. Bioactive wound dressings that take active part in the healing process may be loaded with naturally occurring compounds to enhance wound healing process (Boateng, 2008). Curcumin is a biologically active substance found in the roots of *Curcuma longa* plant. This naturally occurring polyphenolic compound 166

manifests antibacterial (Moghadamtousi, 2014), anti-inflammatory (Basnet, 2011) and antitumor (Sarika, 2016) activity. The main disadvantage of Curc is its poor aqueous solubility. Incorporation of Curc in polymer matrix is expected to contribute to obviating this drawback. In the recent years, fibrous nonwoven materials produced by electrospinning have shown great potential as wound dressing materials (Toncheva, 2014; Spasova, 2008).

The aim of the present study was to obtain novel Curc-containing fibrous materials with diverse architecture using the versatility of combining the techniques electrospraying and electrospinning. The morphology and structure of the obtained electrospun materials have been characterized. The antibacterial activity upon contact of the mats with Gram-positive bacteria (*S. aureus*) and Gram-negative bacteria (*E. coli*) has been evaluated.

Experimental

Materials

Cellulose acetate (CA, Aldrich) with Mn 30,000 g/mol and acetyl content 39.8%, polyvinylpyrrolidone (PVP, Fluka) with Mr 360.000 g/mol and curcumin (Curc,Merck) were used. Acetone was of analytical grade of purity and was purchased from Sigma-Aldrich.

Preparation of fibrous materials of Curc/PVP-on-CA by conjunction of electrospinning and electrospraying

Curc/PVP-on-CA materials were fabricated by using two pumps for delivering: (i) CA solution and (ii) Curc/PVP solution. The pumps for delivering the spinning solutions were located at an angle of 180° in respect to the rotating collector (1000 rpm). The delivery rate of the spinning solutions was 3 ml/h. The tip-to-collector distance was 15 cm. The applied voltage was provided using a common high voltage power supply at a constant applied voltage of 25 kV. CA solution with concentration 10 wt% in acetone/water (80/20 v/v) was subjected to electrospinning and PVP and Curc mixed solution was electrosprayed. Curc was 10% in respect to polymer(s) weight.

Preparation of fibrous materials of CA and Curc-in-CA by electrospinning

CA and Curc-*in*-CA fibrous mats were prepared according to the procedure described earlier (Tsekova, 2017).

Characterization of the nanofibrous materials

The morphology of the fibrous materials was evaluated by scanning electron microscopy (SEM) with Jeol JSM-5510 (Jeol Ltd., Japan). X-ray diffraction (XRD) analyses were performed at room temperature using a computer-controlled D8 Bruker Advance ECO powder diffractometer with filtered Cu Kα radiation. The water contact angles of the fibrous materials were measured using an Easy Drop DSA20E KRÜSS GmbH apparatus, Germany. The antibacterial activity of the Curc-containing fibrous materials against Gram-positive *S. aureus* and Gram-negative *E. coli* was evaluated by using the viable cell-counting method.

Results

Representative SEM images of the obtained CA and Curc/PVP-on-CA are shown in Figure 1. Electrospinning of CA solutions resulted in preparation of fibers with mean fiber diameter 780 \pm 110 nm (Fig, 1A). The mean fiber diameter of Curc-in-CA fibers was 1150 ± 260 nm (Tsekova, 2017). As seen, in Curc/PVP-on-CA mats Curc/PVP particles were deposited on the CA fibers. Formation of Curc/PVP particles was observed on the surface of the mats as well as in their bulk. This finding is evidence that the used concentrations of the Curc/PVP solution are suitable for the formation of separated particles. The average size of the small and large particles in the Curc/PVP-on-CA material was 1060 ± 220 nm and 6070 ± 430 nm, respectively. The microparticles obtained by electrospraying have great potential as carriers for delivery of biologically active substances, for wound dressing applications, etc.

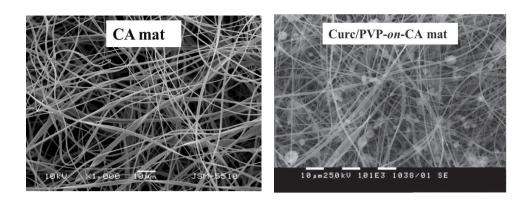
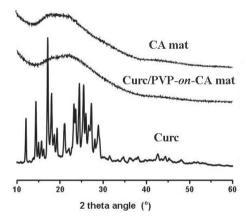


Figure 1. SEM micrographs of fibrous mats from: A. CA mat; and B. Curc/PVP-on-CA.

X-ray diffraction analysis of CA and Curc/PVP-on-CA mats and Curc powder recorded in 2θ range from 5 to 60° was performed and XRD patterns are shown in Figure 2. The presence of the main diffraction peaks of pure Curc powder located at 2θ =8.9°, 14.5°, 17.2°, 18.2°, and 23.3° were detected. Characteristic peaks for Curc were absent in the XRD pattern of Curc/PVP-on-CA mat, thus implying that Curc was in amorphous state.

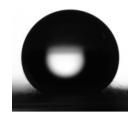


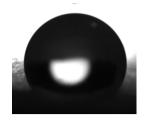
A

Figure 2. XRD patterns of: CA mat, Curc/PVP-*on*-CA mat and Curc powder.

R

Digital photographs of water droplets deposited on the surface of the mats are presented in Figure 3. It was found that the CA and Curc-in-CA mats were hydrophobic with water contact angles 123° and 129.4°, respectively. In contrast, the value of the water contact angle for Curc/PVP-on-CA mat was much lower ca. 81°. This was attributed to the addition of the water-soluble polymer - PVP and thus higher wettability of the mat was achieved.







A. 123° **B.** 129.4° **C.** 81° **Figure 3.** Digital photographs of water droplets on the surface of mats: A. CA, B. Curc-*in*-CA and C. Curc/PVP-*on*-CA.

Moreover, the antibacterial activity of the fibrous CA, Curc-in-CA and Curc/PVP-on-CA mats against the pathogenic microorganisms *S. aureus* and *E. coli* was evaluated. The number of survived bacteria was assessed by plating and counting of CFU on solid medium after the contact of fibrous mats with the suspension (Figure not shown). It was found that neat CA mats did not inhibit the growth of bacterial cells and after 24 hours of contact, the number of the cells increased to over 6 logs for *S. aureus* and to more than 6.5 logs for *E. coli*. In contrast, a decrease in the number of the viable cells for the exposure time of 2 h was observed for the Curc-containing mats. Moreover, Curc/PVP-on-CA mat showed the capability to kill all the *S. aureus* cells within 24 h of contact. On the other hand, Curc was released more slowly from the Curc-in-CA mat where the phenolic compound was incorporated in the CA fibers. In this case decrease in the viable cell number was observed, however, the antibacterial efficacy was lower (ca. 2 logs).

Conclusion.

Novel fibrous mats based on CA containing biologically active substance – Curc were prepared by conjunction of electrospinning and electrospraying techniques. The Curc/PVP particles were electrosprayed on the CA fibers in order to modulate the wetting of the fibrous materials and to facilitate the dissolution and release of Curc from the obtained mats. Moreover, the Curccontaining mats exhibited antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli*.

Acknowledgment.

The authors thank the National Science Fund of Bulgaria for the financial support (Grant number DFNI-T02/1-2014).

References:

Basnet P., Skalko-Basnet N., *Molecules*, 16, 4567–4598 (2011).

Boateng J., Matthews K., Stevens H., Eccleston G., J. Pharm. Sci., 97, 2892–2923 (2008).

Moghadamtousi S., Kadir H., Hassandarvish P., Tajik H., Abubakar S., Zandi K., *Biomed. Res. Int.*, Article ID 186864, 1–12 (2014).

Sarika P., James N., Kumar P., Raj D., Mater. Sci. Eng. C, 68, 251–257 (2016).

Spasova M., Paneva D., Manolova N., Radenkov P., Rashkov I., *Macromol. Biosci.*, 8, 153–162 (2008).

Toncheva A., Spasova M., Paneva D., Manolova N., Rashkov I., *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, 63, 657–671 (2014).

Tsekova P., Spasova M., Manolova N., Markova N., Rashkov I., *Mater. Sci. Eng. C*, 73, 206–214 (2017).

^{*}e-mail: cekovapetya@polymer.bas.bg

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

АНАЛИЗ НА ПОЗНАВАТЕЛНИТЕ РЕЗУЛТАТИ НА УЧЕНИЦИТЕ ОТ ОБУЧЕНИЕТО ПО "ЧОВЕКЪТ И ПРИРОДАТА" 5.КЛАС (МОДУЛ ХИМИЯ) – ЧАСТ І

Антоанета Ангелачева Пловдивски университет "Паисий Хилендарски"

RESEARCH ON THE COGNITIVE PERFORMANCES OF STUDENTS IN TEACHING "MAN AND NATURE" 5TH GRADE (MODULE CHEMISTRY) – PART I

Antoaneta Angelacheva University of Plovdiv "Paisii Holendarski"

Abstract. In the article are presented the results of the evaluation of students' achievements in "Man and nature" 5th grade, in the part related to the study of substances and their properties. The purpose of the research is to determine to what extent the students' performances meet the expected results in the curriculum. The students' achievements are evaluated with test, established in accordance with the State educational requirements and the curriculum for the 5th grade. From the obtained results are made specific conclusions with respect to the students' achievements and the curriculum.

Keywords: chemistry education, educational standards, didactic test

Увод

Учебният предмет "Човекът и природата" 5. клас, като част от учебните предмети в културно-образователната област "Природни науки и екология", надгражда знанията, уменията и отношенията, които учениците овладяват по същия учебен предмет от 3. до 5. клас. По своята същност представлява интеграция на физични, химични и биологични знания и осигурява възможност за изграждане на цялостен образ в съзнанието на учениците за неживата и живата природа в тяхното единство и многообразие.

Учебната програма по "Човекът и природата" 5. клас, разработена в съответствие с Държавните образователни изисквания за учебно съдържание, определя целите, очакваните резултати, структурата и обема на учебното съдържание. Проверката на степента на реализиране на очакваните резултати дава важна информация за учебните постижения на учениците и служи за анализ и корекция на процеса на обучение.

Предпочитан метод за диагностика на резултатите от процеса на обучение е тестирането. Основни средства за неговото реализиране са тестовете, разработени на базата на Държавните образователни изисквания за учебно съдържание и очакваните резултати от Учебната програма. Дидактическите тестове могат да се използват както за регистриране на постиженията на учениците по отделните учебни предмети, така и за развитие на познавателния интерес и на логическото мислене у учениците.

Целта на работата е в съответствие с изискванията на теорията и методиката за съставяне на тестове да се създаде дидактически тест за измерване равнището на знанията и уменията на учениците при изучаване на раздела "Вещества и техните свойства" 5. клас. Установените познавателни резултати от обучението да се

съпоставят с формулираните в Учебната програма за 5. клас очаквани резултати и да се направят съответни изводи.

Методология

Обект на изследването са ученици от 5. клас, а *предмет* – тяхната учебна дейност с резултата от тази дейност – знания и умения за обекти, процеси и явления в неживата и живата природа.

Целта на изследването е да се провери в каква степен постиженията на учениците отговарят на заложените очаквани резултати в учебната програма по "Човекът и природата" за 5. клас – модул Химия.

Хипотезата на изследването е, че познавателните резултати на учениците съответстват на представените в учебната програма знания и умения на учениците.

Във връзка с целта и хипотезата на изследването са определени следните *етапи* за реализирането му: (а) определяне на целта на теста и създаване на тест-спецификация; (б) разработване на съдържанието на тестовите задачи и конструиране на теста; (в) изследване на качествата на тестовите задачи и на теста като цяло чрез експертна оценка; (в) провеждане на педагогически експеримент и анализ на получените резултати (Bizhkov, 1996).

Описание на изследването

Целта на теста е да се провери в каква степен са постигнати очакваните резултати на ниво учебна програма по "Човекът и природата" 5. клас, модул Химия. Целта отразява осъзнатата необходимост от обективно измерване на познавателните резултати на учениците при овладяване на знания и умения за свойствата и употребата на вещества и смеси, за състава и свойствата на въздуха и водата.

Конкретизацията на целта в задача на измерването налага обвързване на целите и съдържанието на обучението с целите и задачите на контрола. Това се отнася до изготвянето на т.нар. *тест-спецификация* — подробен списък от знания и умения, които могат да бъдат обект на контрол и оценка (Bizhkov, 1996). Тестът-спецификация е разработен на базата на *знанията и уменията*, *заложени като очаквани резултати* в учебната програма за 5. клас в раздела "Вещества и техните свойства".

Знания за:

- разпространението, състава и свойствата на вещества и на смеси;
- смеси в твърдо, течно и газообразно състояние;
- еднородни и нееднородни смеси;
- получаването и методите за разделяна на смеси кристализация, пресяване, разтваряне, изпаряване, филтруване, утаяване;
- магнитните свойства и способността на някои вещества да се задържат върху повърхността на активен въглен като възможности за разделяне на смеси;
 - вещества и смеси с практическо значение храни, лекарства, материали, сплави;
- почвата като важна част от земната повърхност, представляваща сложна смес от вещества;
- постоянните съставни части на въздуха (азот, кислород) и променливите съставни части на въздуха (въглероден диоксид, водни пари, твърди частици и др.) и техните свойства:
- източниците на замърсяване на атмосферата природни явления и дейности на човека;
 - методите за намаляване замърсяването на въздуха;
- свойствата на водата състояние, цвят, мирис, вкус, добър разтворител, провеждане на топлина, температури на кипене и на топене, температурна аномалия на волата:
- свойствата на разтворите в зависимост от съставните им части и техните количества;

- вещества, които са замърсители на водата и въздействието им върху околната среда и здравето на човека;
 - възможностите за опазване чистотата на природната и на питейната вода.

Умения за:

- сравнение на вещества и смеси по схеми (модели);
- наблюдение и описание на еднородни и нееднородни смеси;
- описание и избор на методи за разделяне на смеси в зависимост от вида на сместа;
- изясняване същността на процесите горене и дишане във връзка със свойствата на простото вещество кислород;
- разкриване значението на въглеродния диоксид за климата на Земята и за храненето на растенията;
 - описание значението на озона за запазване живота на планетата;
- посочване на примери за вещества замърсители на въздуха и описание на въздействието им върху околната среда и върху здравето на човека;
 - обяснение на възможностите за опазване чистотата на въздуха;
 - описание на водните разтвори като еднородни смеси;
 - сравнение на наситени и ненаситени разтвори;
- изследване разтворимостта на веществата във вода и класифициране на веществата в зависимост от тяхната разтворимост на разтворими, малко разтворими и практически неразтворими;
- описание на съставните части (вредни и полезни) на природни и на промишлени воли:
- описание на замърсители на водата и методи за пречистване на замърсени води или за ограничаване замърсяването на природните води;
- изпълнение на химични експерименти при спазване на правилата за безопасна работа с вещества и лабораторни съдове;
 - анализ на експериментални резултати и представянето им по подходящ начин.

Според литературни източници (Bizhkov, 1996; Ganchev & Gergova, 1998) колкото повече задачи съдържа даден тест, толкова по-големи са възможностите му за постигане на висока надеждност. Предложеният от нас дидактически тест съдържа 20 задачи. Теоретично основано това гарантира високата му надеждност.

В теста са включени задачи от различен тип – със структуриран отговор, със свободен отговор, задачи за допълване на отговора и др. Съдържанието на съставените тестови задачи може да се представи чрез описание на дейността при решаването им:

- Задача 1. Разпознаване на физичните и на химичните промени на веществото захар.
- Задача 2. Сравняване физичните свойства на веществата готварска сол и захар; графит и сяра.
- Задача 3. Различаване на вещества и смеси; на смеси, които се срещат в природата и смеси, получени от човека.
 - Задача 4. Разпознаване на смеси по признаците състояние и еднородност.
 - Задача 5. Избор на подходящи методи за разделяне на смес от вещества.
- Задача 6. Прилагане на знания за методите за разделяне на смес от вещества в нова познавателна ситуация.
 - Задача 7. Определяне на почвата като сложна нееднородна смес от вещества.
 - Задача 8. Различаване на постоянните и променливите съставни части на въздуха.
- Задача 9. Прилагане на знания за последствията от замърсяването на въздуха с химични вещества.
 - Задача 10. Опитно разпознаване на газовете кислород, азот и въглероден диоксид.
 - Задача 11. Посочване на неизчерпаемите източници на енергия.
 - Задача 12. Характеризиране на физичните свойства на водата и на водните разтвори.

Задача 13. Сравняване свойствата на дестилирана вода и на вода от минерални извори.

Задача 14. Определяне на етапите от кръговрата на водата в природата.

Задача 15. Различаване на полезни и вредни съставни части на природните води.

Задача 16. Познаване на изискванията, свързани с употребата на конкретно вещество.

Задача 17. Характеризиране на процесите и явленията, които протичат в неживата и в живата природа.

Задача 18. Предлагане на начини за опазване чистотата на въздуха и на природните води.

Задача 19. Посочване на правилата за безопасна работа в химическата лаборатория.

Задача 20. Анализ на ситуации, опасни за здравето на човека.

Точките, които оценяват вярното решение на задачите от теста имат различна тежест в зависимост от характера на дейността, която изисква решението на задачата и в зависимост от определените от нас равнища на постиженията на учениците (табл. 1).

Таблица 1. Равнища на постиженията на учениците и критерии за тяхното оценяване

Равнища на постиженията на учениците	Критерии	Съдържание на критерия
1. Репродуктивно Р ₁ (задачи 1, 7, 8, 11, 12, 14, 15)	K_1 — по 2 точки	Включва умения за решаване на тренировъчни задачи: разпознаване на химични факти и понятия, разпознаване на правила, приложение на дефиниции, възпроизвеждане на основни знания и умения.
2. Продуктивно Р ₂ (задачи 2, 3, 4, 5, 9, 13, 16, 17)	K_2 – по 3 точки	Включва умения за решаване на познавателни задачи: приложение на знания и умения в аналогични ситуации, извършване на частично продуктивна дейност по зададен модел.
3. Творческо Р ₃ (задачи 6, 7, 10, 13, 18, 19, 20)	К ₃ – по 4 точки	Включва умения за решаване на творчески задачи: прилагане на знания и умения в непознати ситуации, извеждане на обобщения, формулиране и доказване на хипотези.

Заключение

В заключение може да се обобщи, че при съставяне на теста са спазени следните изисквания: (а) тестът е съгласуван с ДОИ за учебно съдържание и с Учебната програма (2016 г.); (б) тестът е самостоятелен по отношение на съдържанието; (в) задачите от теста обхващат съществени моменти от учебното съдържание за веществата и техните свойства; (г) задачите от теста са подредени съобразно оценяваните равнища на постиженията на учениците (табл. 1); (д) всяка задача от теста е независима по съдържание от останалите; (е) за всяка задача е определена оценка, която отговаря на сложността на нейното съдържание; (ж) избрана е скала за превръщане на точките (бала) от вярно решените задачи в оценки.

Резултатите от изследването на качествата на теста и от неговата апробация при изучаване на веществата и техните свойства в 5. клас ще бъдат представени в следваща публикация.

Авторът изказва благодарност на фонд "Научни изследвания към ПУ "Паисий Хилендарски" за финансиране на настоящото изследване (договор ФП17-ХФ-013).

Литература:

Bizhkov, G. (1996). Theory and methodology of didactic tests. Sofia: Prosveta.

Gaidarova, M., Manev, S., Iliev, I. & Petkova, R. (2017). Man and nature 5th grade. Sofia: Prosveta.

Ganchev, G. & Gergova. E. (1998). The test in chemistry. Palmira: Stara Zagora.

Kabasanova, M., Popov, H., Ivanov, V., Dimova, J., Gergova, E. & Komitska, G. (2017). *Man and nature* 5th grade. Sofia-Azbuki: Prosveta.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ДИДАКТИЧЕСКИ ТЕСТ "ВЕЩЕСТВА И ТЕХНИТЕ СВОЙСТВА" 5. КЛАС

Задача 1. Посочете тези от изброените свойства на веществото захар, които са свързани с химични промени. Обосновете отговора си.

а) разтваря се във вода; б) при температура 185 °C се стапя; в) при нагряване при висока температура карамелизира и се овъглява; г) при продължително нагряване на воден разтвор на захар (в присъствие на лимонтузу) се получават нови вещества – глюкоза и фруктоза.

разтвор на захар (в присъствие на лимонтузу) се получават нови вещества – глюкоза	И
фруктоза.	
Свойствата на захарта са свързани с химични промени, защото	•
Задача 2. По кои свойства си приличат и по кои се различават веществата:	
a) натриев хлорид (готварска сол) и захар;	
Прилики:	
б) графит и сяра;	
Прилики:	
Задача 3. Изброени са имена на вещества и на смеси:	
а) вода, въздух, кислород; б) въздух, морска вода, почва; в) дестилирана вод	a,
графит, азот; г) чугун, стомана, цимент.	
Посочете буквата, в която са изброени имена на:	
– вещества –;	
- смеси, които се срещат в природата –;	
- смеси, които са получени от човека	
Задача 4. а) Групирайте посочените смеси по признака състояние: въздух, почв	a,
кафе, морска сол, морска вода, нефт, блажна боя, бензин, природен газ, шарена сол.	
Газообразни смеси: Течни смеси: Твърди смеси:	
б) Групирайте посочените смеси по признака еднородност: смес от вода и бензи	н,
смес от вода и олио, минерална вода, парфюм.	
Еднородни смеси: Нееднородни смеси:	
Задача 5. Смесени са олио, вода и готварска сол. Изберете подходящат	ra
последователност на действия за разделяне на съставките на сместа:	
а) използване на активен въглен, филтруване, дестилация;	
б) отливане, филтруване, изпаряване на водата;	
в) използване на делителна фуния, изпаряване на водата;	
г) филтруване, отливане, изпаряване на водата.	
Задача 6. Пчелар е приготвил захарен сироп за подхранване на пчелите, коит	
отглежда. Сиропът е оцветен и доста мътен, а миризмата му не е приятна. Помогнете н	
пчеларя, като му посочите начини за отстраняване на нежеланите примеси от захарни	lЯ
сироп. Опишете накратко как трябва да се действа.	
Задача 7. Определението: Важна част от земната повърхност, представляващ	ļа
сложна нееднородна смес от вещества, се отнася за:	
${f a}$) въздуха; ${f \delta}$) почвата; ${f B}$) морската вода; ${f \Gamma}$) дъждовната вода.	
Задача 8. Променливи съставни части на въздуха са:	
а) въглероден диоксид, азот, прах и водни пари;	
б) водни пари, въглероден диоксид, прах, серен диоксид;	
в) кислород, въглероден диоксид, прах и водни пари;	
г) кислород, водни пари, азот и прах.	
Задача 9. Изброени са замърсители на въздуха:	
a) въглероден оксид; б) въглероден диоксид; в) прах; Γ) азотен диоксид.	
Посочете буквата, показваща името на замърсител, който:	
– е силно отровен дори в малки количества –;	
– участва в образуването на киселинни дъждове–;	

поради натрупване в атмосферата води до затопляне на планетата –

Задача 10. Разполагате с три съда, пълни с кислород, азот и въглероден диоксид. Как опитно ще докажете в кой съд кой газ се намира?

Задача 11. В кой ред са посочени само неизчерпаеми източници на енергия?

- а) вятър, слънце, въглища;
- б) нефт, вятър, приливи и отливи;
- в) слънце, въглища, природен газ;
- г) вятър, слънце, приливи и отливи.

Задача 12. Попълнете необходимите числа в следващите изречения:

- а) Водата преминава от течно състояние в твърдо при температура °С.
- **б)** Водата кипи при температура °С.
- в) Водните разтвори кипят при температура, по-висока от °С.
- г) Температурата на замръзване на воден разтвор на готварска сол е по-ниска от .. °С.

Задача 13. Защо дестилираната вода има едни и същи свойства независимо от това къде е получена, а водата от различни минерални извори проявява различни свойства в зависимост от мястото, откъдето извира?

- а) Дестилираната вода има едни и същи свойства, защото
- б) Водата от различни минерални извори има различни свойства, защото

Задача 14. Как водата от водните басейни преминава във въздуха и след това се завръща на земната повърхност или в морските басейни? Отговорете накратко, като подредите в подходящ ред явленията: валеж, изпарение и кондензация.

Задача 15. В кой ред са посочени само полезни съставни части на природните води?

- а) въздух, минерални вещества, торове;
- б) минерални вещества, твърди частици, кислород;
- в) миещи вещества, кислород, торове;
- г) твърди частици, миещи вещества, минерални вещества.

Задача 16. Приложението в практиката на веществата зависи предимно от техните свойства. Има обаче и други изисквания, на които трябва да отговаря употребата на конкретно вещество. Посочете тези изисквания сред изброените:

- **а)** да се намира в природата в големи количества или да се получава лесно от достъпни вещества;
 - **б)** да е евтино;
 - в) при производството му да се изразходва малко енергия;
 - г) производството и употребата му да не водят до замърсяване на околната среда;
 - д) всички изброени изисквания.

Задача 17. Физични и химични процеси и явления протичат:

- а) само в неживата природа; б) само в живата природа;
- в) в неживата и в живата природа; г) навсякъде освен в човешкия организъм.

Задача 18. Какво може да направи всеки от Вас и от Вашето семейство, за опазване чистотата на: **a)** въздуха; **б)** природните води.

Задача 19. Напишете пет правила, нарушаването на които може да доведе до инциденти в химическата лаборатория.

Задача 20. Обяснете защо са вредни за здравето на човека описаните по-долу житейски ситуации. Предложете и други примери.

- а) продължителен престой в непроветрена стая;
- б) престой в запрашена атмосфера;
- в) пътуване във вагон за пушачи

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

НОВИ ЕЛЕКТРООВЛАКНЕНИ МАТЕРИАЛИ С ОБВИВКА ОТ БИОСЪВМЕСТИМИ ПОЛИЕСТЕРИ И СЪРЦЕВИНА, СЪДЪРЖАЩА КУРКУМИН: ПОЛУЧАВАНЕ И СВОЙСТВА

Ирена Борисова, Оля Стоилова, Илия Рашков, Невена Манолова

Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. акад. Г. Бончев, бл. 103A, 1113 София, България

NEW ELECTROSPUN MATERIALS WITH SHELL FROM BIOCOMPATIBLE POLYESTERS AND CURCUMIN-CONTAINING CORE: PREPARATION AND PROPERTIES

Irena Borisova, Olya Stoilova, Iliya Rashkov, Nevena Manolova

Laboratory of Bioactive Polymers, Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St., bl. 103A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract

Currently, coaxial electrospinning has gained considerable interest since it enables obtaining core-shell fibers loaded with bioactive compounds encapsulated in the core. The structure of the fibers provides means to protect the bioactive compound from any damaging effects on storage and to modulate the drug release. In the present work the preparation of new micro- and nanofibrous materials containing curcumin – a bioactive compound of plant origin, was studied. The materials were prepared by coaxial electrospinning using polyvinylpyrrolidone/ curcumin solution for the core and poly(3-hydroxybutyrate)/poly(\varepsilon-caprolactone) solution for the shell. The core-shell structure was evidenced by transmission electron microscopy and by fluorescence microscopy. The release of curcumin from the coaxial-fiber mats was carried out at 37°C. In addition, the antioxidant activity of the materials was evaluated depending on time.

Keywords: coaxial electrospinning, poly(3-hydroxybutyrate), curcumin, antioxidant activity

Introduction

Coaxial electrospinning allows one-step preparation of materials with purposely tailored structure and properties [1]. Moreover, coaxial electrospinning enables obtaining core-shell fibers loaded with bioactive compounds encapsulated in the core. Thus, the core-shell structure of the

fibers provides means to protect the bioactive compound from any damaging effects on storage and to modulate its release.

It is well-known that curcumin as a polyphenolic bioactive compound of plant origin has antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activity [2]. However, its poor water solubility and instability under illumination limits its applications. To overcome these drawbacks curcumin has been loaded in different micro- and nanoparticles or fibers [3]. Recently, aliphatic polyesters poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ε-caprolactone) (PCL) have been considered as one of the most promising polymers as carriers of bioactive compounds [4]. It is known that the electrospun materials based on these polyesters combines a number of valuable properties and hence great potential for different biomedical applications.

The present study shows the possibilities for preparation of new electrospun materials with shell from biocompatible polyesters (PHB and PCL) and curcumin-containing core. The properties, curcumin release and antioxidant activity of the materials are studied and reported.

Materials and methods

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB, 330000 g/mol), poly(ϵ -caprolactone) (PCL, 80000 g/mol) and polyvinylpyrrolidone (PVP, 360000 g/mol), as well as commercially available curcumin (Curc) and 2,2-Diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) were of analytical grade of purity. Chloroform (CHCl₃), dimethyl sulfoxide (DMSO) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) were of analytical grade and used without further purification.

For the fabrication of PVP/Curc–PHB/PCL core–shell fibers, solution of PVP/Curc (10% curcumin in respect to PVP) in DMSO/ $H_2O=1/1~(v/v)$ was used as a core solution. A mixed PHB/PCL (1/1 w/w) solution in CHCl₃/DMF = 9/1 (v/v) at a total polymer concentration of 14% (w/v) were used as a shell solution. Coaxial electrospinning of PVP/Curc core and PHB/PCL shell was performed at 17 kV applied voltage, coaxial spinneret-to-collector distance of 20 cm and collector rotation speed of 1200 rpm. The flow rates of the core and shell solutions were 1 and 3 ml/h, respectively.

The morphology and core-shell structure of the obtained PVP/Curc-PHB/PCL fibers were studied by scanning electron microscopy (using a Philips SEM 515), transmission electron microscopy (using a JEM 2100 instrument operating at 200 kV) and fluorescence microscopy (using Carl Zeiss fluorescence microscope NU-2).

Results and discussion

The PVP/Curc-PHB/PCL materials were composed of uniform and defect-free fibers as shown by SEM analyses (Fig. 1A). In addition, TEM micrograph (Fig. 1B) clearly evidenced the core-shell structure – a defined dark core and a light shell were observed along the fiber length of the PVP/Curc-PHB/PCL materials. It is known that curcumin is a fluorescent compound, which enable observation by fluorescence microscopy without any addition of fluorescence probe. Indeed, the intensive fluorescence, characteristic of the curcumin in PVP/Curc-PHB/PCL materials appeared (Fig. 1C). This result evidenced that curcumin is uniformly distributed in the fibers.

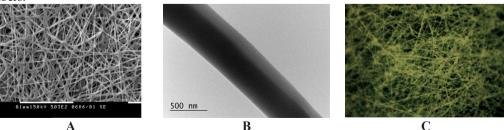


Figure 1. Morphology and structure of PVP/Curc–PHB/PCL core–shell fibers: SEM (A), TEM (B) micrographs and fluorescence microscopy (C) image

Thermal properties of the PVP/Curc–PHB/PCL materials were studied by differential scanning calorimetry (performed with a TA Instruments Q200 at a heating rate of 10°C/min from -20 to 200°C). The DSC thermograms of the PHB and PVP/Curc–PHB/PCL are presented in Figure 2. The peak corresponding to the melting temperature of PHB was shifted to lower temperatures – from 166°C for PHB fibers to 164.5°C in the case of PVP/Curc–PHB/PCL. No peak corresponding to the melting point of curcumin (at 175°C) was observed. This indicated that in the core of the PVP/Curc–PHB/PCL, curcumin was amorphous. In addition, PHB crystallinity degree (%) was calculated using the heat of fusion of 100% crystal polymer. The crystallinity degree of PHB from PVP/Curc–PHB/PCL (30%) increased as compared to the PHB fibers (41%). These results, as well the lowering melting temperature of PHB in PVP/Curc–PHB/PCL material probably may be attributed to intermolecular interactions between the polymers and the phenolic compound curcumin.

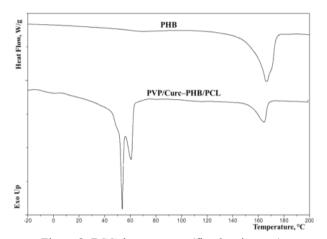


Figure 2. DSC thermograms (first heating run)

The *in vitro* release of curcumin from the core–shell PVP/Curc–PHB/PCL materials after storage for one year, was carried out in acetate buffer (pH 5.5) containing Tween 20 (95.5/0.5 v/v) for 24 h at 37°C. The cumulative release percentages of curcumin are presented in Fig. 3. As seen, after 24 h of the release, about 31% of the loaded curcumin had left the core. This result indicated that the core–shell structure successfully can protect and preserve the bioactive compound inside the core after one year of storage and to modulate its release.

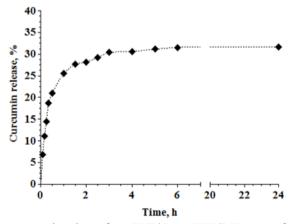


Figure 3. In vitro curcumin release from PVP/Curc-PHB/PCL mats after one-year storage

The effectiveness of the curcumin antioxidant activity after being loaded in the core of the PVP/Curc–PHB/PCL fiber mats was evaluated by DPPH assay. DPPH is a stable free radical, which ethanol solution gives deep violet colour with absorption at 517 nm. The reaction was followed spectrophotometrically by monitoring the decrease of the absorbance of DPPH in the presence of PVP/Curc–PHB/PCL. Antioxidant tests were performed after one-year storage of the materials. As shown in Fig. 4, the DPPH scavenging ability of the loaded in the core curcumin was more than 40% even after 5 min of reaction, as expressed by the calculated antioxidant activity percentage (AA, %). The prepared core–shell materials protect and preserve curcumin during storage, hence keeping its properties undamaged. It was proven that the loaded in the core curcumin preserved its activity.

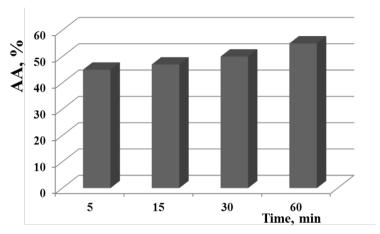


Figure 4. Antioxidant activity percentage of PVP/Curc–PHB/PCL mats after one-year storage

Conclusions

New electrospun materials with shell from biocompatible polyesters (PHB and PCL) and curcumin-containing core were prepared and characterized. The *in vitro* release and antioxidant effectiveness of the curcumin after being loaded in the core of the PVP/Curc–PHB/PCL fiber mats proved that the core–shell structure successfully can protect and preserve its properties after one year of storage and to modulate its release.

References

- 1. A. Yarin, E. Zussman, *Polymer* 45, 2977-2980 (2004).
- 2. R. Sharma, A. Gescher, W. Steward, Eur. J. Cancer 41, 1955-1968 (2005).
- 3. O. Naksuriya, S. Okonogi, R. Schiffelers, W. Hennink, Biomaterials 35, 3365-3383 (2014).
- 4. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. Bhatia, A. Mohanty, *Prog. Polym. Sci.* 38, 1653-1689 (2013).

Acknowledgments: Financial support from the National Science Fund (Grant DFNI T02/1 2014) is kindly acknowledged.

e-mail manolova@polymer.bas.bg

ПОЛУЧАВАНЕ И ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НЕТЪКАНИ ВЛАКНЕСТИ МАТЕРИАЛИ ОТ ПОЛИ (3-ХИДРОКСИБУТИРАТ) ВЪРХУ КОЛЕКТОРИ С РАЗЛИЧНА ГЕОМЕТРИЯ

Ирена Борисова, Оля Стоилова, Илия Рашков, Невена Манолова Лаборатория Биологично активни полимери, Институт по полимери, Българска академия на науките, ул. акад. Г. Бончев, бл. 103A, 1113 София, България

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NON-WOVEN FIBROUS MATERIALS FROM POLY(3-HYDROXYBUTYRATE) ONTO PATTERNED COLLECTORS

Irena Borisova, Olya Stoilova, Iliya Rashkov, Nevena Manolova Laboratory of Bioactive Polymers, Institute of Polymers, Bulgarian Academy of Sciences, Acad. G. Bonchev St, bl. 103A, 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract

The extensive and dynamic development of the nanotechnologies has led to the creation of a new generation advanced materials with unique features. Nanofibrous polymer materials prepared by electrospinning – a cutting-edge technique for simple and efficient fabrication of polymer fibers with diameters in the micro- and nanoscale, and extremely high aspect ratio are such kind of materials. The present research is focused on study of the possibilities for improving the physico-mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) materials obtained by electrospinning using two types of patterned rotating collectors – drum and blade collector. The materials are based on PHB matrix built of micro- or nanofibrous non-woven textile with tailored structure. Thereby, the effect of the collector geometry on the structure of PHB non-woven textile, as well as the dependence on the composition–structure–properties of these materials is studied.

Keywords: electrospinning, poly(3-hydroxybutyrate), patterned rotating collectors, mechanical properties.

Introduction

Recently, an abrupt increase in the number of studies on electrospun materials has been observed, since they possess specific properties related to their size and their exceptionally large specific area. It is well known that the mechanical properties of the electrospun materials depend on diverse parameters [1]. A key factor is the structure and the achievement of a certain alignment of the fibers that compose the non-woven textile during the electrospinning process [2].

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) is worthy of special interest as promising polymer obtained from renewable sources. Because of its high crystallinity, PHB materials are stiff and brittle, and thus results in very poor mechanical properties with a low extension at break [3,4]. In this respect, the present research is focused on study of the possibilities for improving the

mechanical properties of PHB-based materials obtained by electrospinning using different types of patterned rotating collectors – drum and blade. The effect of the collector rotation rate and geometry onto the alignment of the fibers and on the mechanical properties (tensile strength) of the electrospun PHB-based materials is studied. The effect of the position of cutting the specimens in respect to the direction of collector rotation on the tensile properties is assessed.

Materials and methods

Poly(3-hydroxybutyrate) (PHB, 330000 g/mol), chloroform (CHCl₃) and *N,N*-dimethylformamide (DMF) were of analytical grade and used without further purification. For the fabrication of PHB-based non-woven fibrous materials a solution of PHB (14% w/v) in CHCl₃/DMF (4/1 v/v) was prepared by heating at 60°C and further were used as a spinning solution. Electrospinning of the PHB was performed at 25 kV applied voltage, spinneret-to-collector distance of 25 cm and feeding rate of 3 ml/h. For the fabrication of non-woven textile with tailored structure two types of patterned rotating collectors – drum (conventional) and blade, were used. In order to achieve desired alignment of the PHB fibers, the speed of the collectors was varied (600 or 2200 rpm).

Results and discussion

It is known that the fibrous materials from PHB prepared by electrospinning by means of conventional rotating collector are characterized by poor mechanical properties [5]. Thus, the working hypothesis is that the electrospinning of PHB onto patterned rotating blade collector and at various speeds will enable the preparation of a non-woven textile with well-defined morphology and tailored fibers alignment as shown in Figure 1. In this respect, a series of electrospun non-woven fibrous materials based on PHB onto drum and blade rotating collectors and at various collector speeds were fabricated.

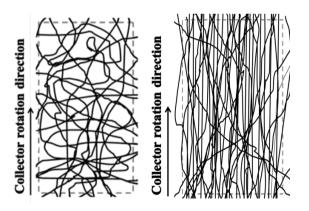


Figure 1. Schematic representation of fibers obtained at rotation rate below (left) and above (right) 1500 rpm

Morphological and structural characteristics, as well fiber orientation of these materials were observed by scanning electron microscopy (using a Philips SEM 515). The electrospinning onto drum rotating collector at 600 rpm caused obtaining of randomly oriented PHB fibers (Figure 2A). As can be seen, the increase of the drum collector speed to 2200 rpm resulted in an arrangement of the PHB fibers along the drum collector rotation direction (Figure 2B). It was found that between the blades, PHB fibers were randomly deposited at 600 rpm (Figure 2C), whereas at 2200 rpm they were aligned along the blade collector rotation direction (Figure 2D). Therefore, by varying the collector speed and the type of the collector an additional fibers alignment in collector rotation direction was achieved.

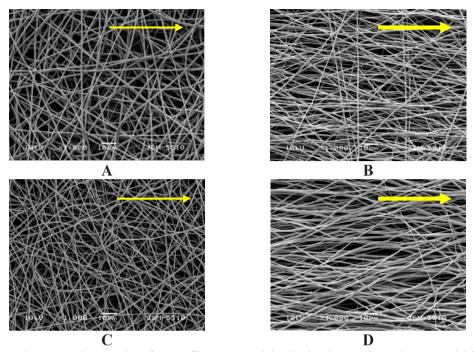


Figure 2. SEM micrographs of PHB fibrous materials obtained onto drum (A, B) and blade rotating collectors (C, D) at 600 rpm (A, C) and 2200 rpm (B, D) collector rotating rate. The arrows show collector rotation direction

In order to study the effect of the collector geometry on the mechanical properties of PHB non-woven textile, the tensile testing was performed on a single column system for mechanical testing INSTRON 3344, equipped with a loading cell of 50 N, at room temperature and extension rate of 20 mm/min. The testing was carried out using specimens cut out with 20×60 mm dimensions, at a constant loading rate based on 10 measurements. All specimens were cut in the direction of collector rotation, since cutting the specimens in this direction yields the best results for mechanical properties of the electrospun materials [6]. The obtained stress-strain curves are shown in Figure 3. Clearly, the increasing the collector speed from 600 rpm to 2200 rpm leads to enhancement of the strength of the electrospun PHB materials obtained onto patterned collectors. Based on the obtained stress-strain curves the values of the modulus of elasticity (E, MPa), tensile strength (σ , MPa) and the elongation at break (ε_B , %) were determined, as well. It should be noted that the materials prepared at higher collector speed (2200 rpm) were characterized by higher values of the modulus of elasticity compared to those at lower speed (600 rpm). It was found that the Young's modulus in both types of PHB materials obtained at 2200 rpm increased two times compared to that at 600 rpm. In addition, the elongation at break also increased 1.4 times at higher collector rotation rate.

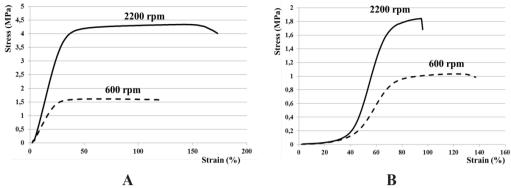


Figure 3. Stress-strain curves of PHB fibrous materials obtained onto drum (A) and blade (B) rotating collectors at 600 rpm and 2200 rpm collector rotation rates

Conclusions

Non-woven fibrous materials from PHB onto patterned collectors were prepared by electrospinning and characterized. It was shown that certain alignment of the fibers that compose the PHB non-woven textile might be successfully achieved by using the patterned collectors and by varying their rotation rate. Moreover, it is a suitable approach for improvement the strength of the electrospun PHB materials.

References

- 1. Z. Chen, B. Wei, X. Mo, C. T. Lim, S. Ramakrishna, F. Cui, *Mat. Sci. Eng. C* 29, 2428-2435, 2009.
- 2. F. Chen, Y. Su, X. Mo, C. He, H. Wang, Y. Ikada, J. Biomat. Sci. 20, 2117-2128, 2009.
- 3. Y. Poirier, D. E. Dennis, Ch. Nawrath, Ch. Somerville, Adv. Mater. 5, 30-37, 1993.
- 4. Y. Kumagai, Y. Doi, Polym. Degrad. Stability, 36, 241-248, 1992.
- 5. M.P. Arrieta, J. López, D. López, J.M. Kenny, L. Peponi, Eur. Polym. J. 73, 433-446, 2015.
- 6. M. Kancheva, A. Toncheva, N. Manolova, I. Rashkov, eXPRESS Polym. Lett. 9, 49-65, 2015.

Acknowledgements: Financial support from the National Science Fund (Grant DN 09/2, 14.12.2016) is kindly acknowledged.

e-mail stoilova@polymer.bas.bg

СИНТЕЗ И МИЦЕЛООБРАЗУВАНЕ НА МУЛТИФУНКЦИОНАЛЕН ТРИБЛОКОВ СЪПОЛИМЕР ЗА НАСОЧЕНО ДОСТАВЯНЕ НА ЛЕКАРСТВЕНИ ВЕШЕСТВА

Димитрина Бабикова, Радостина Калинова, Ивайло Димитров Институт по полимери - БАН,

ул. "Акад. Георги Бончев" бл. 103-А, 1113 София, България

SYNTHESIS AND MICELLIZATION OF MULTIFUNCTIONAL TRIBLOCK COPOLYMER FOR TARGETED DRUG DELIVERY

Dimitrina Babikova, Radostina Kalinova, Ivaylo Dimitrov Institute of Polymers - BAS,

Acad. Georgi Bonchev Str., block 103-A, BG - 1113 Sofia, Bulgaria

Abstract

Polymeric nanoparticles play a central role in the systems for controlled drug delivery. Herein, we present a novel polymeric drug delivery system intended for both cellular and subcellular targeting. The synthetic strategy involves a multistep procedure leading to the formation of amphiphilic triblock copolymer poly(ethylene oxide)-b-poly(D,L-lactide)-b-poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate), PEO-b-PLA-b-PDMAEMA bearing all the necessary functions (targeting and degradable) in the same macromolecule. Initially, amphiphilc diblock copolymer PLA-b-PDMAEMA with terminal amine group and pending triphenylphosphonium subcellular targeting ligands was synthesized applying controlled polymerization and modification techniques. In the second step, a heterobifunctional PEO-block, decorated with lactobionic cellular targeting ligand and aldehyde end group was attached to the diblock copolymer through the formation of pH-sensitive aromatic imine bond to yield the multifunctional triblock copolymer. The amphiphilic triblock copolymer self-associated in aqueous media into nanosized multifunctional micelles that were characterized with dynamic light scattering (DLS) and transmission electron microscopy (TEM).

Kyewords: multifunctional block copolymer, polymeric nanoparticles, targeted drug delivery

1 Introduction

Over the past two decades, the attention of the leading pharmaceutical companies is directed to the problem of controlled and targeted delivery of drugs into the human body to achieve therapeutic effect. Polymeric nanoparticles exhibit several features that favor their utility as nanocarriers for drug delivery applications. The most important advantages are low toxicity, various opportunities for functionalization, ability to impart desired properties, control of size, topology and microstructure (Blanco, 2015). The rational design of drug delivery nanovehicles is based on two targeting approaches. Passive targeting relies on the characteristics of the delivery vehicle itself and the pathology of the specifc disease that leads to a preferential accumulation of nanoparticles at the site of interest. The passive mechanism of nanoparticle accumulation and uptake is known as the enhanced permeability and retention (EPR) effect and was frst reported by Maeda et al.

(Matsumura 1986; Maeda, 2012). The use of stimuli responsive carriers is another option for accumulating active substances to the desired sites (Shenoy, 2005; Hoffman, 2013). The second approach is based on active targeting strategies that direct the drug delivery systems to the sites of interest on cellular and subcellular level using various targeting moieties (ligands) (Tada, 2007). The proposed drug delivery concept for polymeric nanocarriers is composed of three main elements: a hydrophobic core of PLA-block (drug carrier), a positively charged layer of PDMAEMA-block that behaves like endosomotropic agent (accumulates in endosomes, buffering the pH and promoting the nanocarrier endosomal escape) and detachable PEO-corona, which suppresses the non-specific interactions with biological components including entrapment by the reticuloendothelial system (RES), thereby leading to prolonged blood circulation time of micelles (Miyata, 2011).

2 Materials and methods

- Reagents and materials. All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich. Dichloromethane (DCM.) and tetrahydrofuran (THF) were distilled from calcium hydride prior to use. D,L-Lactide (LA) was recrystallized from toluene/ethyl acetate mixture (95 : 5 v/v). N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) was passed through a column containing neutral aluminum oxide. Ethylene oxide (EO) was distilled over calcium hydride at subzero temperature. Propargyl alcohol (PrOH) and N.N-dimethylethanolamine were distilled under reduced pressure. Triethylamine (TEA) was distilled from potassium hydroxide. Methanol, hexane, acetone, bromo-2-methylpropionyl copper(I) bromide (CuBr). 2bromide (BIBB). dimethylaminopyridine (DMAP), 1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA), (4bromobutyl) triphenylphosphonium bromide (Br-Bu-TPP-Br), lactobionic acid and 4-formyl benzoic acid were used as received.
- **2.2 Methods.** 1H NMR spectra were recorded in CDCl $_3$ or DMSO-d $_6$ on a Bruker Avance II+ 600 MHz instrument. Gel permeation chromatography (GPC) was performed in THF at a flow rate of 1.0 mL min $^{-1}$ using Shimadzu Nexera XR HPLC chromatograph, calibrated versus polystyrene narrow molar mass standards. Infrared spectra were recorded on a IRAffinity-1 Shimadzu Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometer with MIRacle Attenuated Total Refectance Attachment. UV/Vis spectra were taken on a DU 800 Beckman Coulter spectrometer. Transmission electron microscope (TEM) images were obtained using HRTEM JEOL JEM-2100 (200 kV) instrument. Dynamic light scattering (DLS) measurements for particles' size and size-distribution determination as well as their surface zeta potential analyses were carried out on a NanoBrook 90Plus PALS from Brookhaven Instruments Corporation.

3 Results and discussion

3.1 Synthetic strategy. Controlled synthesis of the multifunctional amphiphilic triblock copolymer involves several steps. A metal-free organocatalyzed controlled ring-opening polymerization proposed by Nederberg et al. (Nederberg, 2001) was applied for the synthesis of PLA biodegradable block. A commercially available propargyl alcohol was used as a heterobifunctional initiator for D,L-lactide controlled polymerization (Babikova 2016). Thus, while the hydroxyl group initiated the polymerization process, each of the formed polymer chains was quantitatively functionalized with the "clickable" alkyne end-group with no need of additional protection/deprotection steps. The obtained heterobifunctional polyester was characterized by GPC, ¹H NMR and FTIR spectroscopy. The polyester's terminal hydroxyl group was reacted with BIBB followed by a controlled radical polymeization of the second polymer block of PDMAEMA with desired length. The polymerization proceeded in THF and was completed within 5 hours. The copper-containing catalytic system was removed by passing the reaction mixture through Al₂O₃containing column. The amphiphilic diblock copolymer was recovered in high yield (above 75%). The final steps at this stage of the synthetic procedure involved the primary amine group modification of PLA chain end through reaction of its terminal alkyne groups with azidopropylamine followed by the introduction of subcellular targeting ligands into the PDMAEMA-block through partial quaternization of the dimethylamino-groups with bromobutyl-derivative of triphenylphosphonium (TPP+) ligand.

Separately, a heterobifunctional PEO, bearing dimethylamino and hydroxyl end groups was synthesized by an anionic ring-opening polymerization of ethylene oxide using potassium alkoxide of N,N-dimethylethanolamine as an initiator (Berlinova, 2000). The next step was modification of the PEO terminal hydroxyl and dimethylamino groups with aromatic aldehyde and lactobionic (cellular targeting) moieties respectively. Finally, the functional PEO-block was attached to the amphiphilic PLA-b-PDMAEMA diblock copolymer through the formation of pH-sensitive aromatic imine bond yielding the multifunctional triblock copolymer (Figure 1).

Figure 1. Chemical structure of the multifunctional PEO-b-PLA-b-PDMAEMA triblock copolymer.

The degree of each monomer polymerization and the completeness of the modification reactions were determined by ¹H NMR spectroscopy. The polymers molar-mass distributions were obtained from the GPC analyses. Since only controlled and living polymerization techniques were applied the resulting homo- and block copolymers obtained at different stages of the synthetic procedure exhibit monomodal and narrow molar-mass distributions with dispersities in the 1.1–1.3 range.

3.2 Block-copolymer micelles formation. Above their critical micellization concentration (CMC) the amphiphilic triblock copolymer can spontaneously form micelles comprising hydrophobic PLA cores, polycationic PDMAEMA layer with TPP+ subcellular targeting ligands and PEO corona with lactobionic cellular targeting ligands. The polymer micelles were obtained in aqueous media by the nanoprecipitation technique. Initially, a predetermined amount of the triblock copolymer was dissolved in acetone (good solvent for all constituent blocks) and added dropwise to water or phosphate buffered saline (PBS, pH 7.4). After the organic solvent evaporation polymer micelles were formed and subjected to analyses. The CMC of the triblock copolymer in aqueous media was determined applying the dye solubilization method described by Alexandridis et al. (Alexandridis, 1994). UV measurements on increasing concentrations of triblock copolymer (0.005-2.0 mg mL⁻¹) in the presence of the hydrophobic dye 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH, 10 uL from 0.4 mM solution in methanol) in aqueous media were performed. While DPH does not dissolve in water it solubilizes into the hydrophobic micellar core, giving a characteristic spectrum with absorption maximum at 356 nm. By plotting the intensity of this maximum vs. block copolymer concentration the CMC value of 0.03 mg mL⁻¹ was estimated from the cross-point of the obtained two straight lines. Thus, for further analyses micelles with concentration of 1 mg mL⁻¹ were prepared.

The DLS measurements showed formation of particles with an average diameter of approx. 50 nm with monomodal and relatively narrow size-distribution (Figure 2a). Thus, the obtained mutifunctional micelles are with optimal for potential use in nanomedicine sizes. The formation of

spherical nanoparticles was visualized by TEM analysis (Figure 2b). The data concerning average particle sizes are in good agreement with those obtained from the DLS measurements.

The particles suface charge is reduced significantly after the attachment of the PEO-block. The surface zeta potential drops from 17 mV for the micelles of PLA-b-PDMAEMA diblock copolymer to 5,7 mV for the multifunctional PEO-b-PLA-b-PDMAEMA triblock copolymer micelles. This is as an evidence for the "stealth" effect of the PEO-block (Figure 2c).

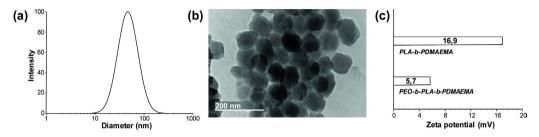


Figure 2. Characteristics of the functional PEO-b-PLA-b-PDMAEMA block copolymer micelles: (a) size-distribution curve measured by DLS in PBS, pH 7.4 ($d = 46.3 \, (\pm 1.9) \, \text{nm}$, PdI: 0.253); (b) TEM-image ($d = 61 \, (\pm 11) \, \text{nm}$); and (c) zeta potentials measured in PBS, pH 7.4 (16.9 mV for the amphiphilic PLA-b-PDMAEMA diblock copolymer micelles and 5.7 mV for the PEO-containing multifunctional triblock copolymer micelles).

4 Conclusions.

Novel, multifunctional amphiphilic triblock copolymer was designed and successfully obtained applying a multistep synthetic pocedure. The copolymer consists of biodegradable hydrophobic block of poly(D,L-lactide), polycationic poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) block with weakly basic amino groups having sufficient buffering capacity and detachable poly(ethylene oxide) block. Furthermore, the system was decorated with lactobionic cellular and triphenylphosphonium subcellular targeting ligands. The amphiphilic triblock copolymer self-associated in aqueous media into multifunctional nanosized micelles intended for targeted drug delivery applications.

Acknowledgements

This research was financially supported by the National Science Fund of Bulgaria through project DFNI T02-21/2014.

References

Alexandridis P., Holzwarth J., Hatton T. Macromolecules 1994, 27, 2414-2425.

Babikova D., Kalinova R., Zhelezova I., Momekova D., Konstantinov S., Momekov G., Dimitrov I. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 84634-84644.

Berlinova I., Dimitrov I., Vladimirov N. Polymer 2000, 41, 6431-6438.

Blanco E., Shen H., Ferrari M., Nat. Biotechnol. 2015, 33, 941-951.

Hoffman A. Adv. Drug Deliv. Rev. 2013, 65, 10-16.

Maeda H. J. Control. Release 2012, 164, 138-144.

Matsumura Y., Maeda H. Cancer Res. 1986, 46, 6387-6392.

Miyata K., Christie R., Kataoka K. React. Funct. Polym. 2011, 71, 227-234.

Nederberg F., Connor E., Möller M., Glauser T., Hedrick J. Angew. Chem., Int. Ed. 2001, 40, 2712-2715.

Shenoy D., Little S., Langer R., Amiji M. Pharm. Res. 2005, 22, 2107-2114.

Tada H., Higuchi H., Watanabe T., Ohuchi N. Cancer Res. 2007, 67, 1138-1144.

АМПЕРОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА ВОДОРОДЕН ПЕРОКСИД В АЛКАЛНА СРЕДА С ИЗПОЛЗВАНЕ НА СТЪКЛОГРАФИТ МОДИФИЦИРАН С РОДИЙ

Янна Лазарова, Тотка Додевска

Катедра Органична химия и Неорганична химия, УХТ, Пловдив

AMPEROMETRIC DETECTION OF HYDROGEN PEROXIDE IN ALKALINE MEDIUM USING RHODIUM-MODIFIED GLASSY CARBON

Yanna Lazarova, Totka Dodevska

Department of Organic chemistry and Inorganic chemistry, UFT, Plovdiv

Abstract

The electrocatalytic response of rhodium-modified glassy carbon electrode towards hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidation in alkaline medium (0.1 M NaOH) was studied using cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry. CV experiments yielded evidence that rhodium deposits facilitates hydrogen peroxide electrooxidation. The amperometric detection of H₂O₂ was carried out at a constant potential of 0.25 V (vs. Ag/AgCl, 3 M KCl) and the operational parameters of the modified electrode have been defined: electrode sensitivity 231 μA mM $^{-1}$ cm $^{-2}$, range of the strict linear concentration dependence of the current signal up to 6.0 mM H₂O₂ (r²=0.999), response time 15 s.

Keywords: hydrogen peroxide oxidation, alkaline medium, rhodium, modified glassy carbon electrode

Introduction

In recent years, development of sensitive, accurate and simple methods for reliable, fast and low-cost quantitative analysis of hydrogen peroxide (H_2O_2) over the micro- and nanomolar concentration ranges is practically important and widely investigated (Chen et al., 2012; Chen et al., 2013). H_2O_2 plays a fundamental role as an oxidising, bleaching, antiseptic and disinfecting agent, therefore it is an essential analyte in pharmaceutical, cosmetic, food and environmental monitoring.

Rhodium (Rh) is an excellent catalyst in hydrogenation reactions, applicable in C–C cross-coupling (Kanuru et al., 2009) and oxidation reactions (Sathe et al., 2011). Rh has a high activity for the catalytic conversion of atmospheric pollutants (Gómez et al., 2004), thus it is a common component of the catalysts used to remove nitrogen oxides, CO and some hydrocarbons from auto exhaust gases. Furthermore, rhodium with its chemical inertness towards acids and bases can withstand even harsh reaction environments, rendering Rh micro- and nanostructures broadly applicable (Sathe et al., 2011). In 2016 research paper, related to the catalytic activity of rhodium, has been reported that Rh nanocrystals with specific morphology may be highly promising alternatives to Pt electrocatalysts for methanol electrooxidation in an alkaline medium (Kang et al., 2016). In this connection, present work deals with the studies on hydrogen peroxide oxidation

in alkaline medium on Rh-modified glassy carbon electrode with respect to quantitative amperometric detection of H₂O₂. The modified electrode shows well defined, stable voltammetric response at high pH (pH 13, 0.1 M NaOH). Effective electrooxidation of H₂O₂ at reduced overpotential (0.25 V, vs. Ag/AgCl) was performed using presented here catalyst.

Experimental

Materials

The working electrode was disc from glassy carbon (GC) with diameter of the working surface d=3 mm and visible surface area of *ca.* 7.07 mm² (Metrohm). RhCl₃.nH₂O (Fluka), HCl (Merck), 30% H₂O₂ (Fluka), NaOH (Fluka) were of analytical grade and used as received. Double distilled water was used to prepare aqueous solutions.

Apparatus and measurements

The electrochemical measurements were performed using computer controlled electrochemical workstation EmStat2 (PalmSens BV, The Nederland) in a conventional three-electrode cell, including working electrode, an Ag/AgCl (3 M KCl) reference electrode, and a platinum auxiliary electrode.

The electrochemical measurements were carried out in Ar-purged 0.1 M NaOH at a constant temperature of 25 °C. Cyclic voltammograms (CVs) were recorded at scan rate of 50 mV s⁻¹. Peak intensities of CVs were reported with baseline correction. The chronoamperometric experiment was performed by successive addition of aliquots of freshly prepared 3×10^{-2} M H_2O_2 (in 0.1 M NaOH) solution to basic electrolyte 0.1 M NaOH in the cell (30 mL initial volume) with simultaneous registration of the current at a constant potential.

The experimental data were processed by software package "OriginPro 8". Electrochemical deposition of Rh

Before modification, the GC electrode surface was carefully polished with 0.3 and 0.5 μ m alumina slurry on a polishing cloth (LECO, USA), followed by sonication in double distilled water for 3 min in order to remove adsorbed particles. After bath sonication, the electrode was rinsed with double distilled water and allowed to dry at room temperature for few minutes. The rhodium structures were electrodeposited onto the clean working surface of the GC electrode by means of CV – 1 cycle at a scan rate of 0.1 V s⁻¹ from electrolyte containing 2% RhCl₃, dissolved in 0.1 M HCl. The electrode surface was seeded with rhodium particles when starting the cycle at -0.3 V, then the scan goes up to 0.9 and back to -0.3 V. The modified Rh/GC was subsequently rinsed twice with double distilled water, dried at ambient conditions and employed for the electrochemical studies.

Results and discussion

The electrocatalytic behaviour of the modified electrode Rh/GC in 0.1 M NaOH was studied using cyclic voltammetry (CV). Fig. 1A presents the CVs recorded in the potential range from -0.2 to 0.4 V in the absence and presence of 1 mM $\rm H_2O_2$. It is obvious that the bare GC electrode exhibits low catalytic activity for the electrooxidation of $\rm H_2O_2$ in alkaline medium (Fig. 1A inset). The appearance of catalytic wave on the voltammogram for Rh/GC, recorded in the presence of $\rm H_2O_2$, provides a proof that the metal phase, deposited onto GC, is electrochemically active. As it can be seen from the CV, upon the addition of $\rm H_2O_2$, the electrocatalytic oxidation of $\rm H_2O_2$ on modified electrode starts above 0 V (vs. Ag/AgCl). The anodic current increases sharply with further increase of applied potentials and reaches its maximum at a potential around 0.25 V.

In order to evaluate the electrocatalytic activity of Rh particles, the CVs of the modified electrode in the presence of different concentrations of hydrogen peroxide in 0.1 M NaOH were recorded. As shown on Fig. 1B, the anodic peak currents increased gradually with increasing H_2O_2 concentration and the peak potentials shift to more positive both of which demonstrate that the oxidation current is caused by the electrooxidation of H_2O_2 . The results (inset to Fig. 1B) showed

that the concentration dependence of the catalytic peak currents was linear over the studied range (up to 1.5 mM) with a correlation coefficient of 0.997. It can be inferred from these results that the presence of the electrodeposited Rh on the surface of GC electrode facilitates the detection of H_2O_2 in alkaline medium.

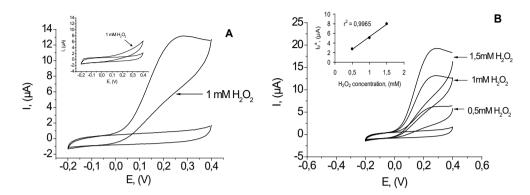


Fig. 1. CVs of the modified electrode Rh/GC in 0.1 M NaOH: A) in absence and presence of 1 mM H_2O_2 , inset: CVs of the bare GC electrode; B) in presence of various H_2O_2 concentrations, inset: plot of the anodic peak currents vs. H_2O_2 concentration; scan rate of 50 mV s⁻¹.

Since amperometry under stirred conditions is much more current sensitive than cyclic voltammetry, this method was employed in order to estimate the electrode sensitivity. Fig. 2A displays the typical steady-state catalytic current time response of the modified electrode with successive injection of hydrogen peroxide at a constant applied potential of 0.25 V in 0.1 M NaOH solution. The chronoamperometric record indicates that the oxidative current increased stepwise upon introducing in the background electrolyte aliquots of the analyte stock solution, rapidly reaching a steady-state current in less than 15 s (Fig. 2A). These results demonstrate a stable and efficient catalytic property of Rh electrodeposited on GC electrode. There is a linear relation between response current and peroxide concentration up to 6 mM H_2O_2 ; the corresponding calibration curve is presented in Fig. 2B. The linear least squares calibration curve (15 points) is $I(\mu A)=16.299C(mM)-0.423$ with a correlation coefficient of 0.999, indicating that the regression line is very well fitted with the experimental data. The electrode sensitivity of 231 μA mM⁻¹ cm⁻² was determined as the slope of the linear portion of the calibration graph, divided by geometric electrode area.

The analytical system is characterized by a relatively simple preparation and wide linear dynamic range of the analyte. The sensitivity of detection $(231 \,\mu\text{A mM}^{-1} \,\text{cm}^{-2})$ is also a significant advantage, as it is about 4 times as high as the one achieved by Ojani et al. by means of modified electrode type Nikel oxide/CPE (Ojani et al., 2012) obtained at a much higher working potential $(0.6 \, \text{V})$ and 6 times as high as the sensitivity achieved by Li et al. by means of electrode type MnO₂/GO (Li et al., 2010) in a much more shortened concentration range (up to $0.6 \, \text{mM}$).

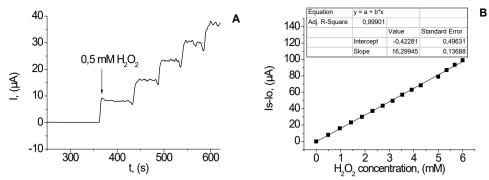


Fig. 2. A) Authentic record of the amperometric response of modified electrode Rh/GC to successive additions of H_2O_2 into 0.1 M NaOH at an applied potential of 0.25 V (vs. Ag/AgCl, 3M KCl), temperature 25 °C; **B)** The corresponding calibration curve (the dependence of the electrode response on the concentration of H_2O_2).

Conclusions

The quantitative detection of H_2O_2 in alkaline medium, based on rhodium-modified glassy carbon electrocatalyst, was demonstrated. A Rh/GC catalytic working electrode used as part of a three-electrode system appeared to be effective in electrocatalytic oxidation of the H_2O_2 . This observation was confirmed by the cyclic voltammograms taken in 0.1 M NaOH background electrolyte. Based on this information, H_2O_2 was detected amperometrically at a constant potential of 0.25 V (vs. Ag/AgCl) within a linear dynamic range up to 6.0 mM with a sensitivity of 231 μ A mM⁻¹ cm⁻² (r²=0.999).

References

Chen W., Cai S., Ren Q., Wen W., Zhao Y., "Recent advances in electrochemical sensing for hydrogen peroxide: a review", *The Analyst*, 2012, 137 (1): 49-58.

Chen S., Yuan R., Chai Y., Hu F., "Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review", *Microchim. Acta*, 2013, 180: 15-32.

Gómez R., Gutiérrez de Dios F. J., Feliu J. M., "Carbon monoxide oxidation and nitrous oxide reduction on Rh/Pt(111) electrodes", *Electrochim. Acta*, 2004, 49 (8): 1195-1208.

Kang Y., Li F., Li S., Ji P., Zeng J., Jiang J., Chen Y., "Unexpected catalytic activity of rhodium nanodendrites with nanosheet subunits for methanol electrooxidation in an alkaline medium", *Nano Research*, 2016, 9(12): 3893-3902.

Kanuru V., Humphrey S., Kyffin J., Jefferson D., Burton J., Armbruster M., Lambert R., "Evidence for heterogeneous Sonogashira coupling of phenylacetylene and iodobenzene catalyzed by well defined rhodium nanoparticles", *Dalton Trans.*, 2009, 7602-7605.

Li L., Du Z., Liu S., Hao Q., Wang Y., Li Q., Wang T., "A novel nonenzymatic hydrogen peroxide sensor based on MnO₂/graphene oxide nanocomposite", *Talanta*, 2010, 82: 1637-1641.

Ojani R., Raoof J., Norouzi B., "An efficient sensor for determination of concentrated hydrogen peroxide based on nikel oxide modified carbon paste electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2012, 7: 1852-1863.

Sathe B., Balan B., Pillai V., "Enhanced electrocatalytic performance of interconnected Rh nano-chains towards formic acid oxidation", *Energy Environ. Sci.*, 2011, 4: 1029-1036.

ТЕРМИЧНА СТАБИЛНОСТ НА ХЕМОЦИАНИН ИЗОЛИРАН ОТ ОХЛЮВИ HELIX ASPERSA MAXIMA

Юлиана Райнова¹, Светла Тодинова², Красимира Идакиева¹ ¹Институт по органична химия с Център по фитохимия – БАН ²Институт по биофизика и биомедицинско инженерство – БАН

THERMAL STABILITY OF HEMOCYANIN ISOLATED FROM SNAILS HELIX ASPERSA MAXIMA

Yuliana Raynova¹, Svetla Todinova², Krassimira Idakieva¹

¹Institute of Organic Chemistry with Centre of Phytochemistry – BAS

²Institute of Biophysics and Biomedical Engeneering – BAS

Abstract

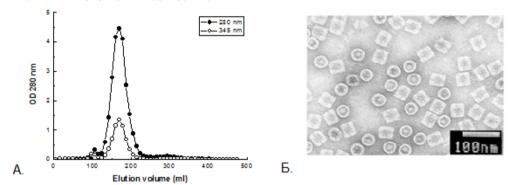
The thermal unfolding of hemocyanin, purified from garden snails Helix aspersa maxima (HaH), was investigated by differential scanning calorimetry and far-UV circular dichroism (CD). Denaturation of HaH was found to be an irreversible process. One transition, with an apparent transition temperature ($T_{\rm m}$) at 79.8 °C, was detected by DSC in the thermogram of HaH in 20 mM HEPES buffer, containing 0.1 M NaCl, 5mM CaCl₂ and 5 mM MgCl₂, pH 7.0, using scan rate of 1.0 °C/min. The scan rate dependence of the calorimetric profiles indicated that the thermal unfolding of investigated HaH was kinetically controlled. The $T_{\rm m}$ and specific enthalpy values ($\Delta H_{\rm cal}$) for the thermal denaturation of Hcs were found to be independent of the protein concentration, indicating that the dissociation of Hc into subunits does not take place before the rate-determining step of the process of thermal unfolding started. The calorimetrically observed thermal transition showed excellent coincidence with the unfolding transition monitored by CD measurements. The thermal denaturation of HaH was described by the two-state irreversible model and parameters of the Arrhenius equation were calculated.

Keywords: hemocyanin; Mollusca; Helix aspersa maxima; thermal stability

Хемоцианините са кислород-пренасящи протеини, разтворени в хемолимфата на безгръбначни от двата биологични вида – Arthropoda (членестоноги) и Mollusca (мекотели). През последните години, в световен мащаб, се наблюдава непрекъснато нарастващ интерес към тези преносители на кислород не само поради важната им биологична функция, но и поради възможностите за успешното им приложение в медицината. Хемоцианини, изолирани от различни организми, намират приложение при приготвяне на ваксини, като имуномодулатори, както и при терапията на рак на пикочния мехур.

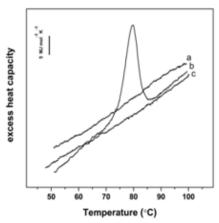
Целта на настоящето изследване е да се получат нови данни за термичната стабилност на хемоцианин, изолиран от градински охлюви *Helix aspersa* maxima (HaH). Този протеин може да бъде получаван в големи количества за биотехнологични и медицински цели от охлюви, отгледани в специализирани ферми при контролирани условия. На базата на протеолитично-активиран HaH, имобилизиран в гел от хитозан, беше създаден модел на биосензор за определяне съдържанието на катехол във водна среда (Raynova et al., 2013).

НаН беше изолиран съгласно метода описан в (Raynova et al., 2013). Накратко, хемолимфа екстрахирана от охлюви *H. aspersa* тахіта беше центрофугирана при 5000 х д в продължение на 30 мин, при 4 °С. Посредством ултрацентрофугиране на хемолимфата при 180 000 х д (ултрацентрофуга Весктап LM-80), в продължение на 4 часа при 4 °С, беше утаен кислород-пренасящия протеин. НаН беше пречистен допълнително с помощта на молекулно-ситова хроматография върху колона Sepharose 4B (фиг. 1A). Електронна микроснимка на пречистен хемоцианин, негативно контрастиран с 5% (w/v) амониев молибдат, демонстрира хомогенноста на препарата. Наблюдават се само дидекамерни цилиндрични молекули, типични за хемоцианините от гастроподи, няма дисоцииран материал или тубуларни структури (фиг. 1Б).



Фиг. 1. А. Молекулно-ситова хроматография на НаН върху колона Sepharose 4B (90 х 2.4 см), уравновесена и елуирана с 50 mM фосфатен буфер, рН 7.2. Скорост на елуиране 16 мл/час, обем на фракция 8 мл. Б. Електронна микроснимка на образец от нативен хемоцианин, изолиран от охлюви *Helix aspersa* maxima.

Термичната стабилност на НаН беше изследвана с помощта на диференциална сканираща калориметрия (ДСК). Измерванията бяха проведени на високочувствителен микрокалориметър ДАСМ-4 (Biopribor, Pushchino, Russia). В термограмата на НаН се наблюдаваше топлинна абсорбция в интервала между 70 и 87 °С, с температура на прехода ($T_{\rm m}$) при 79.8 °С (фиг. 2, b). Термичната денатурация на хемоцианина имаше необратим характер. При повторно сканиране на пробата след охлаждане не беше наблюдаван топлинен ефект (фиг. 2, c). Посредством интегриране на площта под кривата беше изчислена калориметричната енталпия $\Delta H_{\rm cal} = 130.5~{\rm MJ~mol}^{-1}$.



Фиг. 2. Термограма на НаН в буфер 20 mM HEPES, съдържащ 100 mM NaCl, 5 mM CaCl₂, 5 mM MgCl₂ (pH 7.06 при 80 °C), при скорост на сканиране 1.0 °C/min (b); повторно сканиране (c); базова линия буфер-буфер (a). Концентрация на НаН - 4.65 мг/мл.

При ДСК експерименти с различни концентрации на HaH (1.5, 2.6, 3.0 и 4.65 мг/мл) в термограмите не беше наблюдавана промяна в стойностите на $T_{\rm m}$ и $\Delta H_{\rm cal}$. Липсата на концентрационна зависимост на $T_{\rm m}$ и $\Delta H_{\rm cal}$ показва, че протеинът не дисоциира в хода на термична денатурация.

Проведени бяха ДСК експерименти с НаН при различна скорост на сканиране (0.2, 0.5, 1.0 и 1.5 °С/min) (фиг. 3). Наблюдавано беше отместване на температурата на прехода към по-ниски температури с намаляване на скоростта на сканиране. Установената зависимост на температурата, съответстваща на максимума на топлинен капацитет, от скоростта на нагряване, предполага, че процесът на топлинна денатурация на хемоцианина има кинетичен характер.

Зависимостите на топлинния капацитет от температурата на НаН бяха анализирани съгласно опростения "two-state" модел за необратима денатурация на протеини (Lumry and Eyring, 1954): k N \rightarrow D. (1)

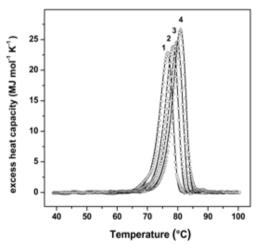
според който нативният протеин (N) преминава в денатурирано състояние (D) следвайки кинетичен процес от първи порядък, определен от скоростна константа (k), която се променя с температурата съгласно уравнението на Арениус:

$$k = \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right] \quad (2)$$

В подкрепа на валидността на предложения кинетичен модел, ние анализирахме експерименталните данни с теоретичното уравнение, което количествено обяснява кривите на топлинен капацитет като функция на абсолютната температура (Kurganov et al., 1997):

$$C_{\rm p}^{\rm ex} = \frac{1}{v} \Delta H \exp\left\{\frac{E_{\rm a}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right)\right\} \times \exp\left\{-\frac{1}{v} \int_{T_0}^T \exp\left[\frac{E_{\rm a}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) dT\right]\right\}$$
(3)

Теоретичните криви практически съвпадат с експерименталните (фиг. 3), потвърждавайки, че процесът на термична денатурация на НаН следва избраният кинетичен модел. Изчислена беше активираща енергия $E_{\rm a} = 498 \pm 21 \; {\rm kJ} \; {\rm mol}^{-1}$.



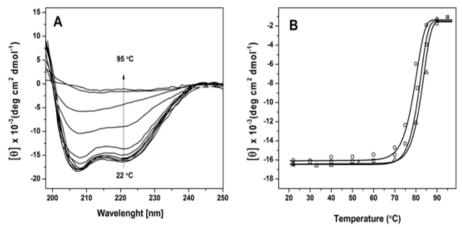
Фиг. 3. Термограми на HaH в буфер 20 mM HEPES, съдържащ 100 mM NaCl, 5 mM CaCl₂, 5 mM MgCl₂ (pH 7.06 at 80 °C), при скорост на сканиране: 0.2 °C/min (1); 0.5 °C/min (2); 1.0 °C/min (3) и 1.5 °C/min (4). Експерименталните данни са посочени със символи. Плътните линии са теоретични криви, съгласно уравнение (3).

С помощта на кръгов дихроизъм бяха проследени промените във вторичната структура на НаН, които настъпват по време на термичната денатурация на протеина.

Измерванията бяха извършени с дихрограф Jobin-Yvon CD6, снабден с термостатиран кюветодържател. Спектрите на кръгов дихроизъм в далечната UV-област на спектъра (190-260 nm) притежават две характеристични ивици, съответно при 208 и 222 nm, свързани със съдържанието на α-спирална и β-листова структура (фиг. 4A). За да се получи повече информация за механизма на топлинна денатурация на НаН, ние проследихме промените в моларната елиптичност при 222 nm, тъй като при тази дължина на вълната промените в елиптичността са значителни при денатуриране на протеина. С повишаване на температурата се наблюдаваше необратим кооперативен преход от нативно в денатурирано състояние на изследвания хемоцианин (фиг. 4B). Анализът на този преход беше извършен на базата на "two-state" модела за необратима денатурация на протеини, изразен с уравнение (1). В този случай, параметъра, който проследява денатурацията, у, и е линейно свързан със степента на денатуриране, се дава като функция на кинетичните параметри от уравнението (Кurganov et al., 1997):

$$y = y_{\rm D} - [y_{\rm D} - y_{\rm N}] \times \exp\left\{-\frac{1}{v} \int_{T_0}^T \exp\left[\frac{E_{\rm a}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T}\right) dT\right]\right\}$$
 (4)

Посредством анализ на експерименталните данни, съгласно теоретичната зависимост изразена с уравнение (4), беше определена активираща енергия $E_{\rm a}=457\pm4.2~{\rm kJ~mol^{-1}}$ за процеса на термична денатурация на НаН, която е в добро съответствие с данните получени от ДСК.



Фиг. 4. А. Спектри на кръгов дихроизъм на НаН в буфер 20 mM HEPES (рН 7.06 при 80 °C), при нагряване със скорост 1.0 °C/min. В. Зависимост на елиптичността при 222 nm от температурата при различна скорост на нагряване: 0.5, 1.0 и 1.5 °C/min.

В заключение, настоящето изследване показва, че хемоцианина, изолиран от охлюви от вида Helix aspersa maxima, притежава значителна термична стабилност с $T_{\rm m}$ =79.8 °C. Модела за необратима денатурация "two-state", построен специално при експериментални изследвания върху малки глобуларни протеини, може да бъде приложен и при изследване на денатурацията на по-големите олигомерни протеини. Спектрите на кръгов дихроизъм регистрират промени във вторичната структура на протеина след нагряване до температура около 75 °C. Това означава, че НаН остава структурно и функционално стабилен до тази сравнително висока за протеините температура. Предвид възможностите за практическо приложение на хемоцианина, данните за неговата стабилност представляват несъмнен интерес.

Авторите изказват благодарност за финансовата подкрепа на Програмата за подпомагане на младите учени в БАН (проект ДФНП-152/12.05.2016г).

Литература

- 1. Raynova, Y., Doumanova, L., Idakieva, K. (2013) Phenoloxidase activity of *Helix aspersa* maxima (garden snail, Gastropod) hemocyanin, Protein J. 32, 609-618.
- Lumry, R., Eyring, H. (1954) Conformation changes of proteins. J. Phys. Chem. 58, 110-120.
- 3. Kurganov, B. I., Lyubarev, A. E., Sanchez-Ruiz, J. M., Shnyrov, V. L. (1997) Analysis of differential scanning calorimetry data for proteins, criteria of validity of one-step mechanism of irreversible protein denaturation. Biophys Chem. 69, 125-135.

адрес за връзка: доц. д-р Красимира Идакиева лаб. "Химия и биофизика на белтъци и ензими" ИОХЦФ-БАН, ул. "Акад. Г. Бончев", бл. 9, 1113 София e-mail: idakieva@orgchm.bas.bg

CLASSROOM DEMONSTRATIONS OF SOME POLARIZATION PHENOMENA IN NATURE

Todorka L. Dimitrova(1), Veselin Vladev(2), Georgi Ivanov(1)

(1): University of Plovdiv "Paisii Hilendarski", Tzar Assen Str. 24, 4000 Plovdiv,

(2): University of Food Technologies, 26 Maritza Blvd., 4002 Plovdiv

Abstract

Light polarization is an important part of Modern Optics. There are many demonstration experiments visualizing different aspects of that phenomenon, but they present mostly its technical aspect. Human eye is not sensible to light polarization. However, many living organisms explore it for orientation and communication, for personal defense or to find food. Using such examples, we present two classroom demonstrations on polarization of light by reflection and refraction.

Key worlds: light polarization, polarization vision, polarization pollution

1. Introduction

Sunlight is essential for life existence in our planet. Passing through the atmosphere, it undergoes selective adsorption and scattering from small particles. Earth landscape, buildings, other rough surfaces, as well water pools reflect and scatter light in different ways. Light also gets polarized by ear and water due to border surfaces or variations of pressure and temperature [1].

Human eye is not able to distinguish polarized light. However, many leaving organisms such as insects, birds, see inhabitances and amphibians, during the evolution have adapted to use polarized light for different biological needs [1, 2]. Polarization vision is typical for ants, bees, grasshoppers, beetles, bats, shrimps, some fishes, amphibians and fishing birds. For example, the polarotactic insects are able to distinguish horizontally polarized light [3-5]. Some of them get attracted to the lighting surfaces, while others get refused. Polarization vision helps to eliminate gleamed light and to see the objects clearly. Some transparent organisms can be seen only because of polarized light passing through or reflected by them. Migratory birds are using sunrise and sunset polarized light for geographical orientation. Some sea organisms have developed inner species communication on the base of polarized light perception [2].

Since the last century the world industry is producing large number of shining materials. For example, widely spreading are asphalt roads, glass windows, black plastic sheets for building and agriculture, polished cars, etc. Darker and flatter is the surface, higher is the degree of polarization (Umov's effect) [6]. In some cases this may cause a lot of ecological problems. That because speaking about polarized light pollution became very actual [5]. For example, due to the higher reflection, artificial materials attract the polarotactic insects stronger than water [3-5].

Insects fall onto materials which often are warm or adhesive and that can causes their mortality or reproductive failure of the laid eggs. The petroleum pools or spills are also traps for water insects. From another site, the big amount of insects collected on such surfaces is quite rich food store for birds.

2. Light polarization by reflection and refraction

The plane of oscillation of light electrical vector is related to the wave polarization. Natural light consists of oscillations lying in all possible planes perpendicular to the direction of its propagation, so that it's depolarized. When the oscillations are only at a fixed plane, light is called linearly polarized. In particular cases light may have right or left circular or elliptical polarization. Partly polarized light is mixture of linearly polarized and depolarized light. The ratio between their intensities is called degree of polarization and has value between 0 and 100%. Polarized light may be obtained by transmission, reflection, refraction, scattering or birefringence.

Water surface is primary source of light polarized by reflection and refraction. The degree of polarization depends of many factors such as water transparency, impurity, depth, surface roughness, illumination etc. Strong influence causes the incident angle (Sun's position). As shown in Fig. 1a reflected light is dominantly polarized perpendicularly to the incident plane (spolarization), while the refracted light is dominantly polarized in the incident plane (ppolarization). According to the Snell's laws, the angle of reflection α' is equal to the incident angle α , while the angle of refraction β is defined by:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \,, \tag{1}$$

where n_1 and n_2 are the indexes of refraction of air and water relatively. The relative coefficients of reflection and refraction r_s , r_p , t_s and t_p are defined by the Fresnel's formulas:

$$r_{s} = \frac{n_{1}\cos\alpha - n_{2}\cos\beta}{n_{1}\cos\alpha + n_{2}\cos\beta}, \qquad r_{p} = \frac{n_{1}\cos\beta - n_{2}\cos\alpha}{n_{1}\cos\beta + n_{2}\cos\alpha}, \tag{2}$$

$$t_s = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta}, \quad t_p = \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \alpha}$$
(3)

For any surface there is an incident angle α_B called Brewster's angle, for which the reflected light is fully s-polarized. It can be defined by the Snell's laws, since in this case the angle between the reflected and the refracted beam is 90° ($\sin \beta = \sin(90^{\circ} - \alpha_B) = \cos \alpha_B$):

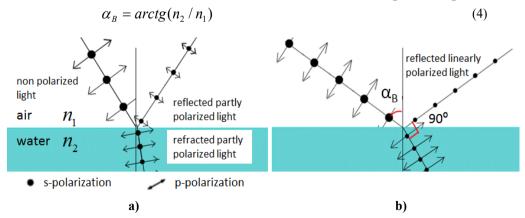


Fig. 1 a) Llight polarization by reflection and refraction; b) Light polarization at Brewster's angle – reflected light is completely polarized in the horizontal plane.

3. Demonstration experiments and discussion

Water is sustainable factor for life origin and evolution. This is due to its specific physical properties. The most important of them are: water exists in liquid state in a large temperature interval; it has high specific heat capacity, high thermal conductivity, low viscosity, high surface tension, good dielectric properties, and optical transparency. Here we point how light polarization by water influences on leaving organisms.

The simple demonstration experiments presented here are inspired by the unique abilities of some leaving organism to adapt to and to explore the physical world. Nature offers a large variety of physical phenomena which provoke the human curiosity. Here we demonstrate light polarization by reflection and refraction. We discuss the behavior of some insects and fishing birds toward polarized light. This helps to keep the students interest and illustrates better the theory of light polarization.

In Fig. 2a is shown light polarized by reflection and refraction by water at an incident angle of the sunlight equal to the Brewster's angle. The observer sees s-polarized light reflected from the water surface and partly polarized light (where p-polarization is dominating) coming at the same direction from the bottom. The gleam of the s-polarized light makes underwater objects invisible. However, some fishing birds having polarization vision percept only p-polarized light, so that they are able to see underwater objects.

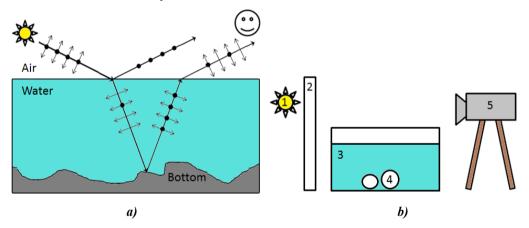


Fig. 2 a) Light polarization by reflection and refraction in water; b) Experimental setup: 1-lamp, 2-diffusion transparent screen, 3-water bath, 4-transparent objects; 5-camera.

Our experimental setup, similar to the described observation, is presented in Fig. 2b. Light coming from an incandescence lamp (1) is depolarized by passing through white transparent screen (2). On the bottom of water bath (3) are placed some transparent objects. They are observed troughs a digital camera (5). The camera position is found so that light reflected from the objects put in the bottom, enters into the objective only when the corresponding incident angle of the sunlight on the water surface is equal to the Brewster's angle. At this case bright light reflected from the water surface dominates on the light reflected from the objects and they are not visible for the experimenter (see Fig. 3a). When in front of the camera is placed a vertically oriented polarizer, it blocks the horizontally polarized light (s-polarization) and only the p-polarized light coming from the object is transmitted. The objects becomes visible (see Fig. 3b).

The same effect is valid for any transparent dielectric material. Using the same setup we replace the water bath by coloured picture covered by sheet of Plexiglas. The image observed by the camera is shown in Fig. 3c. One can see only strong gleam. In Fig. 3d the same picture is observed though vertical polarizer inserted in front of the camera. The horizontally polarized light reflected from the upper Plexiglas surface is blocked and the vertical component of the light coming from the picture forms clear and contrast image.

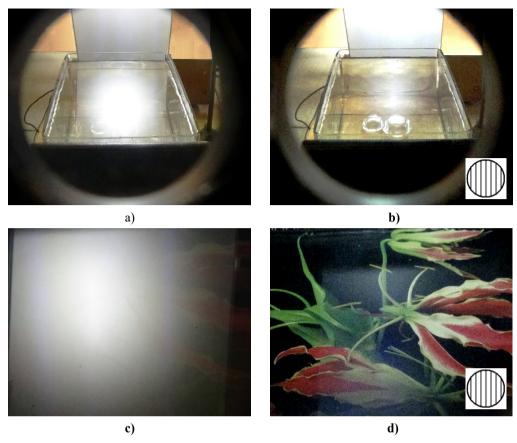


Fig. 3 Objects observed through dielectric material when the incident light falls on the upper surface at the Brewster's angle: a) Underwater objects; b) Underwater objects seen through vertical polarizer: c) Picture covered by Plexiglas sheet; d) Picture covered by Plexiglas sheet and seen through vertical polarizer.

Conclusions

The demonstration experiments presented here aim to visualize light polarized by reflection and refraction. We point on the effect over some leaving organisms of light polarized by water. The experiments help the students to understand better some theoretical aspects of light polarization and to increase their interest toward the optical phenomena in nature.

Literature

- [1] Konnen, G. P. (1985). Polarized light in nature. CUP Archive.
- [2] Cronin, T. W., Shashar, N., Caldwell, R. L., Marshall, J., Cheroske, A. G., & Chiou, T. H. (2003). Polarization vision and its role in biological signaling. Integr. and Compar. Biology, 43(4), 549-558.
- [3] Malik, P., Hegedüs, R., Kriska, G., & Horváth, G. (2008). Imaging polarimetry of glass buildings: why do vertical glass surfaces attract polarotactic insects?. Applied Optics, 47(24), 4361-4374.
- [4] Bernáth, B., Kriska, G., Suhai, B., & Horváth, G. (2008). Wagtails (Aves: Motacillidae) as insect indicators on plastic sheets attracting polarotactic aquatic insects. Acta Zoologica Academiae Scientiarum Hungaricae, 54(1), 145-155.
- [5] Horváth, G., Kriska, G., Malik, P., & Robertson, B. (2009). Polarized light pollution: a new kind of ecological photopollution. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 7(6), 317-325.
- [6] N. Umow, "Chromatische depolarisation durch Lichtzerstreuung", Physik. Z. 6, 674–676, (1905).

e-mail: v.p.vladev@abv.bg e-mail: tldimitrova@abv.bg

METHODICAL ASPECTS OF OPTICAL SYSTEMS OPTIMIZATION VIA ZEMAX OPTICAL STUDIO SOFTWARE

Evdokia Belina(1), Todorka L. Dimitrova(1), Georgi Dyankov(2)

(1): University of Plovdiv "Paisii Hilendarski",
Tzar Assen Str. 24, 4000 Plovdiv
(2): Institute of Optical Materials and Technology, BAS,
109, Acad. G. Bontchev Str., 1113 Sofia

Abstract

The quality of optical imaging strongly depends on the optical system geometry and on the relative aberrations. Using professional software is extremely helpful for computer simulation and optimization of optical systems, as well for educational purposes. In this work we discuss some methodical aspects of such procedures by using Zemax OpticStudio. for simulation and optimization of a two lenses astigmatic objective working in the middle infrared range.

Key worlds: optical systems design, optical systems optimization, two lenses astigmatic objective, infrared optics

1. Introduction

Optical system design requires a prototype elaboration, then measurement and verification of its given parameters [1,2]. This process is time and money consuming and, for this reason, theoretical evaluation and optimization of the optical system is extremely needed. Nowadays, software development led to creation of specific programs, allowing fast calculation and evaluation of a large number of parameters, such as geometrical characteristics and various kinds of aberrations.

Zemax OpticStudio is professional software performing fast and precise calculations, visualization of the designed optical system and light rays tracing, as well preview of the optical aberrations effects by analyzing each one separately. This is extremely useful for understanding the importance of each optical element and the disadvantages of the optical system. Then, the optimization process should start by reducing the aberrations, which makes worse the image quality.

In this paper we establish a basic methodology for software analysis and optimization of optical systems by Zemax OpticStudio, using as an example a two lenses astigmatic objective, working in the middle infrared range, which basic parameters are specified by the customer [2].

The work was supported financially by Optix JSC, Panagyurishte, Bulgaria, where legal professional software was used and the prototype was elaborated and tested.

2. Optical system optimization by Zemax Optical Studio

The optimization procedure consists of several consecutive steps. First of all, the given parameters such as number of elements, lenses radii, thicknesses, diameters, etc. are inserted in the program. Then Zemax calculates the value of each aberration and the global optimization value. Besides, the designer can visualize the effect on the system and on the the image spot sizes of any examined aberration. In order to reduce the aberrations and improve the image quality, several variable parameters, such as curvature, thickness, index of refraction, etc., may be modified by the program. An error function (measure of optical quality; zero typically implying "perfection"), and constraints (boundary values that restrict possible configurations), are also defined. Furthermore, the designer sets the limits in which variables can vary. After any optimization step follows image quality analysis. Then, if necessary, the optimization procedure can be repeated.

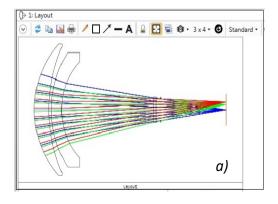
After all, the lenses with optimized parameters calculated by Zamax are elaborated and tested. Comparison of the calculated with the measured values is always required. In the end, follows the construction and the technical control (measurement) of the optical system.

2.1. Optical system simulation

A simulation by Zemax starts with inserting of all given data in the program. The physical parameters are set in the "Lens Data Editor" (LDE). Any optical element is presented by its diameters, radiuses, thickness and optical material starting from the first to the last surface. The distances between the elements are given too. These parameters should always be entered from left to the right, starting from the object as an optical source, going forward through all elements and ending with the image. Designer shouldn't lose track of its work. That because, the program offers an additional field for every element "Comment", where helpful information can be written.

Parameters, such as apertures values, wavelength range and field of view are next to be indicated in the program. A primary wavelength (WL) can be chosen. The field of view can be entered either in angles or in millimeters, referring to the image high. These options are usually found on the left side next to the LDE. In the top menu bar, there are 2D and 3D imaging sections. After updating the system with the "update button", a picture of the optical system appears visualizing the results of the entered data.

Since our work is methodical, the given numerical parameters of the two-lens objective used as example are not reported here. In Fig. 1 is presented the first its design by Zemax. The calculated Effective Focal Length is shown on the right bottom corner as EFFL value. Text document containing all calculated values and named "System info", or "System data", can be open from the top menu. Optionally, the document content can be changed and save as a txt file.



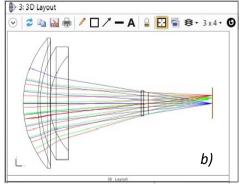


Fig. 1. Visualizing window: a) 2D; b) 3D

2.2. Optical system optimization

Usually there is a basic idea, or, in other words, first-order requirements to be satisfied. In this work these are the EFFL (f') with a value of 90 +/- 1mm and the Total Optical Track (TOTR - L). The optical materials for all Lens 1, Lens 2 and the Optical Window should transmit in the range $(3,4 \div 5,1)\mu m$. Their selection from software catalog is performed by entering of the characteristics of different combination of materials and lenses in "Lens Data Editor" searching for combination which gives EFFL value, equal or close to 90mm. In our case, we use to change the distances between the elements for image quality optimization. The software recognizes the variable parameters, when they are marked by "V". This is done with the optimization menu, called the Merit Function Editor (MFE). In "Type" column are inserted the parameters under optimization. The values with zero aberrations are entered in column "Target". EFFL is fixed to 90mm and Zemax do not change during the optimization.

The main optimization criteria is the different kind of aberrations. Usually, their effect on the image quality can be realized, after the system is elaborated and measured. Zemax offers an easy way to evaluate in advance which aberration has most powerful influence, by calculating the total optimization value. In principle, the first task is decreasing of spherical aberration, coma and astigmatism. All calculated values after optimization are presented in a table. Merit Function value presents the total rate of optimization for sagittal and tangential plane with respect to a specific parameter. Designers can compare this value reducing different aberrations one by one.

In our case, simulation is performed for four different lenses combinations. The Merit Function analysis led to the conclusion that the spherical aberration needs to be decreased first.

Scattering spots in the range $(3,4 \div 5,1)\mu m$ referred to image high of 0mm (the axes ray), 1mm and 3mm obtained after optimization of the optical system are presented in Fig. 2.

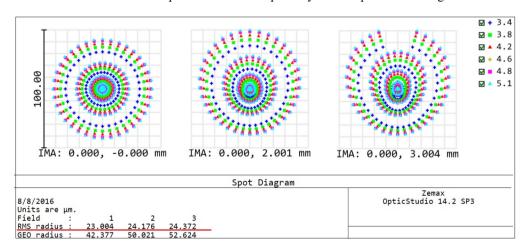


Fig.2. Scattering spots referred to image high of 0mm (the axes ray), 1mm and 3mm

The smaller optical blur for all wavelengths is formed for the axes rays. Off-axes rays have different optical paths in the sagittal and tangential planes. Every off-axes optical blur in the image plane is more scattered due to the spherical aberration.

The MTF presents the resolution as a function of image spatial frequency, and depends from its brightness. Smoother the transfer function is, better is the resolution. In Fig. 3 and Fig. 4 is presented the MTF before and after the optimizations. Next steps consist of decreasing spherical aberration, coma, astigmatism, filed of view (see Fig. 5a), distortion (see Fig. 5b,c) etc.

After the optimization is completed, the optical system is elaborated and tested. The comparison between the measured and the calculated required parameters and the image quality analysis can suggest an additional optimization before starting real production of the optical device.

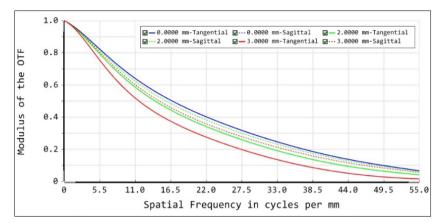


Fig. 3. MTF before the optical system optimization

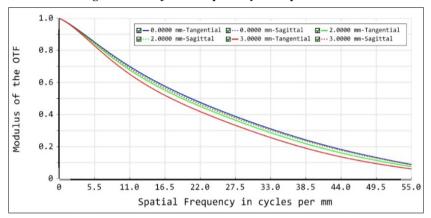


Fig. 4. MTF after the optical system optimization

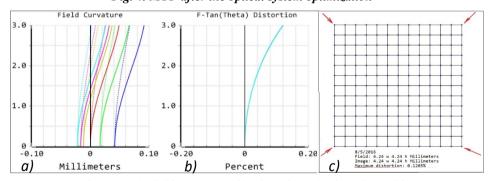


Figure 5. a) Field curvature; b) Distortion; c) Distortion grid.

Conclusion

We have discussed some methodical aspects on optical system optimization by Zemax Optical Studio software on the base of two-lens astigmatic objective designed for the near infrared range. Some experimental results are presented and analyzed.

Literature

- 1. http://www.zemax.com/os/opticstudio
- 2. Customer's specification documents # 34

e-mails: evdokiyabelina@yahoo.de; tldimitrova@abv.bg; e-mail: gdyankov@iomt.bas.bg

CNOIDAL WAVES IN SINGLE-MODE FIBERS

A. Dakova^{1,3}, D. Dakova¹, V. Slavchev², L. Kovachev³, M. Kolev¹
¹Faculty of Physics, University of Plovdiv "Paisii Hilendarski",
Plovdiv, Bulgaria

²Faculty of Pharmacy, Medical University - Plovdiv, Plovdiv, Bulgaria ³Institute of Electronics - BAS, Sofia, Bulgaria

Abstract

In the present paper analytically and numerically is investigated the evolution of cnoidal waves in silica single-mode fibers. A new exact analytical solution of the one-dimensional nonlinear amplitude equation, describing the propagation of optical pulses in nonlinear dispersive media, has been obtained. The solution is presented in the form of elliptic delta function and describes cnoidal waves. It is shown that at certain values of the parameter κ the solution is reduced to *sech-soliton*.

Key words: cnoidal waves, soliton solution, nonlinear amplitude equation

1. Introduction

In recent decades, a considerable attention attracts the investigation of the nonlinear regime of propagation of ultrashort light pulses in dispersive single-mode fibers, or more specifically the possibility of formation of optical solitons. There are a number of publications which, with their experimental and theoretical contribution, complete the models, associated with the behavior of this type of pulses [1-4]. On the other hand, the development of modern laser systems and the growing needs of ultrafast optics increased the interest of scientists in studying the effects of the evolution of broadband light pulses [5-9]. Nowadays, it is not difficult to obtain phase-modulated broadband pulses or to reach the attosecond region where $(\Delta\omega\approx\omega)$. For this reason, it is important to study the behavior of ultrashort optical pulses in different waveguides.

The well-known (1+1D) nonlinear Schrodinger equation (NSE) describes very well the propagation of laser pulses in optical fibers and other one-dimensional structures [10-13]. It is derived for narrowband pulses ($\Delta\omega <<\omega_0$). However, when we examine the evolution of femtosecond and attosecond light pulses, it is necessary to use the more general nonlinear amplitude equation (NAE) [14]. It differs from the standard NSE with two additional terms. The dimensionless analysis shows that these terms play a significant role in the dynamics of broadband pulses. For this reason, we have directed our attention to NAE.

The main task of the present paper is to find an exact analytical soliton solution of NAE in the form of cnoidal waves.

2. Basic equation

We are interested in the evolution of one-dimensional optical pulses in nonlinear single-mode waveguides. It is assumed that the Oz axis of the coordinate system matches with the

geometry axis of the fiber. In "local time" coordinate system the propagation of narrowband and broadband laser pulses is described by the nonlinear amplitude equation (NAE), written in dimensionless form [6,14,15]:

$$i\frac{\partial U}{\partial \xi} + \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \xi^2} - 2 \frac{\partial^2 U}{\partial \xi \partial \tau} \right) + \frac{|\beta|}{2\alpha} \frac{\partial^2 U}{\partial \tau^2} + \gamma |U|^2 U = 0, \tag{1}$$

where
$$\beta = k_0 v_{gr}^2 |k''| < 1$$
, $\gamma = \alpha n_2 |A_0|^2 / 2$, $\alpha = k_0 z_0 = k_0 T_0 v_{gr}$

In the equation above U is the amplitude function of the pulse envelope, the constant α (α >1) determines the number of harmonic oscillations at level I/e from the maximum of the pulse amplitude. The coefficient β characterizes the second order of the linear dispersion. We examine the propagation of the pulses in medium with anomalous dispersion. The parameters γ is connected with the nonlinearity.

It is important to mention that the coefficient (I/α) is inversely proportional to the initial pulse duration T_0 . For optical pulses with $\lambda_0 = 1.5 \mu m$ and different T_0 , its magnitude is presented in Table 1. For nanosecond and picosecond laser pulses this term is quite small and can be neglected. Then equation (1) is reduced to the well-known standard NSE. That is way, in the narrowband case NSE describes well the evolution of optical pulses in single-mode fibers. Obviously, for femtosecond and attosecond optical pulses the expression in brackets must be taken into account.

Table 1.	
T_{θ}	1/α
5 fs	6,4.10 ⁻¹
15 fs	7,6.10 ⁻¹
35 fs	3,2.10-2
50 fs	6,4.10 ⁻²
70 fs	1,6.10-2
250 fs	4.10-3
70 ps	1,6.10-4
70 ns	1,6.10-7

Having in mind that, we search for a solution of (1) in the form of [16]:

$$U(\tau,\xi) = \Phi(\tau) \exp(ia\xi + ib\tau), \qquad (2)$$

where a and b are constants about to be defined. $\Phi(\tau)$ is a new real amplitude function. After substituting (2) in (1), it is obtained the following complex ordinary differential equation:

$$\frac{|\beta|}{2\alpha}\Phi'' - a\Phi + \frac{ib|\beta|}{\alpha}\Phi' - \frac{b^2|\beta|}{2\alpha}\Phi - \frac{a^2}{2\alpha}\Phi - \frac{ia}{\alpha}\Phi' + \frac{ab}{\alpha}\Phi + \gamma\Phi^3 = 0$$
(3)

As a next step, in order to find the solution of equation (1) and the unknown constants a and b, we equalize the real and imaginary part on both sides of (3):

$$Re: \quad \Phi'' - \eta^2 \Phi + 2\Phi^3 = 0,$$
 (4)

where:
$$\eta = \sqrt{\frac{2a + a^2 + b^2 |\beta| - 2ab}{|\beta|}} = const$$
(5)

$$Im: \frac{\Phi'}{\alpha}(b|\beta|-a) = 0 \tag{6}$$

Using (5) and (6) a connection between the constants a and b is found:

$$a = b |\beta|$$

$$b_{1,2} = \frac{\alpha}{1 - |\beta|} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{\eta^2}{\alpha^2} (1 - |\beta|)} \right]$$
 (7)

Let's now consider equation (4). By substitution $\eta^2 = 2 - \kappa^2$, the equation (4) can be presented as follow [17]:

$$y'' - (2 - \kappa^2)y + 2y^3 = 0, \quad y(0) = 1, \quad 0 \le \kappa \le 1$$
, (8)

where κ is a constant. For random values of κ the solution of (8) is the elliptic delta function $dn(\tau,\kappa)$ of second order. Its periods are 2κ and $4i\kappa'$, where $\kappa' = (1-\kappa^2)^{1/2}$. The graphics of this function is presented on Figure 1.

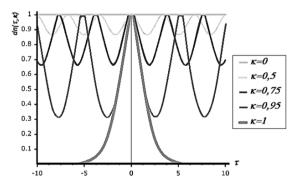


Figure 1. Graphics of function $dn(\tau, \kappa)$ for different κ .

The solution of (8) is of the kind:

$$\Phi(\tau) = dn(\tau, \kappa), \quad \kappa^2 = 2 - \eta^2. \tag{9}$$

Using that result, the solution of NAE (1) can be presented in the form of *cnoidal waves*:

$$U(\xi,\tau) = dn(\tau,\kappa) \exp(i\psi) \tag{10}$$

where ψ the phase of the pulses.

It is well-known that for $\kappa=1$ the $dn(\tau,\kappa)$ function can be written in the form of $sech(\tau)$ [18:]

$$dn(\tau,1) = \frac{1}{ch(\tau)} = \sec h(\tau)$$
 (11) Having in mind (7), (9), (10) and (11),

the solution (2) of NAE (1) in "local time" coordinate system takes the form:

$$U(\xi, \tau) = \eta \operatorname{sech}[\eta(\tau - \tau_0)] \exp(i\psi)$$
(12)

where the phase is written as follow:

$$\psi = \frac{\alpha}{1 - |\beta|} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{\eta^2}{\alpha^2} (1 - |\beta|)} \right] \left[\xi |\beta| + \tau \right]$$
(13)

The solution of NAE has the same *sech* form as that of NSE. The difference is in the phase of the pulse, which is more complex than that observed in the frames of NSE. The expressions (12) and (13) describe the evolution of broadband as well as narrowband fundamental solitons in single-mode fiber.

3. Conclusion

In present paper is reviewed the evolution of optical pulses with broadband and narrowband spectrum in nonlinear dispersive medium. It is found an exact analytical soliton solution of NAE (1) in the form of cnoidal waves. The expressions (12) and (13) differ from the classical soliton solution of NSE – the constant η depends on the coefficient α , characterizing the number of harmonic oscillations at level 1/e from the maximum of the pulse amplitude. The graphics of the elliptic delta function $dn(\tau, \kappa)$ show that the soliton solution with standard *sech*-form is observed when the constant κ is equal to 1.

Acknowledgments: The present work is supported by project FP17-FF-010 to the Scientific Research Fund at Plovdiv University "Paisii Hilendarski", Plovdiv, Bulgaria.

REFERENCES

- [1] J. E. Rothenberg and H. K. Heinrich, Opt. Lett. 17, 261, (1992).
- [2] P. Tchofo Dinda, A. B. Moubissi, and K. Nakkeeran, Phys. Rev. E 64, 016608, (2001).
- [3] J. Santhanam and G. P. Agrawal, IEEE J. Sel. Topics Quantum Electron. 8, 632, (2002).
- [4] P. Emplit, M. Haelterman, and J. P. Hamaide, Opt. Lett. 18, 1047, (1993).
- [5] G. P. Agrawal, Nonlinear fiber optics, 4th edition, Academic Press, New York, (2007).
- [6] R.W. Boyd, Nonlinear optics, 3rd edition, Academic Press, San Diego, (2003).
- [7] A. M. Dakova, D. Y. Dakova, L. Kovachev, Comparison of soliton solutions of the nonlinear Schrödinger equation and the nonlinear amplitude equation, Proc. SPIE 9447, 18th International School on Quantum Electronics: Laser Phy sics and Applications (Sozopol, Bulgaria, 29 September 3 October 2014) 94471A, doi:10.1117/12.2177906, (2015).
- [8] P. Hansinger, G. Maleshkov, I. L. Garanovich, D. V. Skryabin, D. N. Neshev, A. Dreischuh, and G. G. Paulus, White light generated by femtosecond optical vortex beams, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 33, pp. 681-690 (2016).
- [9] G. Maleshkov, D. N. Neshev, E. Petrova, and A. Dreischuh, Filamentation and supercontinuum generation by singular beams in self-focusing nonlinear media, Journal of Optics, vol. 13, Art. No. 064015 (1-8) (2011).
- [10] A. Hasegawa, F. Tappert, Transmission of stationary nonlinear optical pulses in dispersive dielectric fibers. I. Anomalous dispersion, Appl. Phys. Lett. 23 142, (1973).

- [11] V. E. Zakharov, A. B. Shabat, Exact theory of two-dimensional self-focusing and one-dimensional self-modulation of waves in nonlinear media, Sov. Phys. JETP 34 62, (1972).
- [12] J.S. Aitchison et al., J. Opt. Soc. Am. B 8 1290, (1991).
- [13] A. Barthelemy, S. Maneuf, C. Froehly, Opt. Commun 55 201, (1985).
- [14] S. A. Akhmanov, Yu. E. Dyakov, A. S. Tchirkin, Introduction to Statistical Radiophysics and Optics, Nauka, Moscow, (1981).
- [15] L. Kovachev, K. Kovachev, Laser Pulses Book 1 chapter Linear and Nonlinear Femtosecond Optics in Isotropic Media. Ionization-free Filamentation, InTech, ISBN 978-953-307-429-0, (2011).
- [16] F. Abdullaev, S. A. Darmanian, P. Khabibullaev, Optical solitons, London: Springer-Verlag, Berlin, (1993).
- [17] W. Schwalm, Elliptic Functions sn, cn, dn, as Trigonometry, Physics, Univ. N. Dakota, (2014).
- [18] N. A. Kostov and I. M. Uzunov, New kinds of periodical waves in birefringent optical fibers. Opt. Commun., 89(5–6):389–392, (1992).

IMPACT OF DAIRY WASTEWATER IN WATER POLLUTION OF A RIVER IN KOSOVO

Arbër Hyseni¹, Milaim Sadiku¹, Mensur Kelmendi¹, Naser Arifi¹, Lorikë Salihu²

- 1. University of Mitrovica "Isa Boletini", Faculty of Food Technology, Kosovo.
- 2. Master Student University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria.

Abstract

The objective of research was to evaluate the impact of direct discharge of dairy wastewater in a river. Dairy industry uses about 3L of water for every L of processed milk, which produces high amounts of wastewater. The derived wastewater from milk except water contains lactose, fats, casein and whey proteins that are organic in nature and nutrients for micro-organisms. Discharged wastewater has unpleasant odor and can causes pollution of rivers. The research evaluates pollution of a river through changes of some water physicochemical parameters. River's water samples were taken before and after wastewater discharge to determinate pH, oxidation reduction potential (ORP), dissolved oxygen (DO), nitrate as nitrogen $(NO_3 - N)$, ammonia-nitrogen $(NH_3 - N)$ and turbidity. Results are within maximum allowed limits so can be concluded that river's water is not polluted. Keywords: dairy wastewater, pollution, impact, river.

Introduction

Research was done in a river in which dairy wastewater is discharged in daily basis. In total 6 samples were taken for the research, tested for some water physico-chemical parameters changes that are used as indicators for river's water pollution. Dairy wastewater is discharged from the factory after milk processing and is mainly water. As water is the main component of milk, whey is mostly water and mixes with water used for cleaning. However, whey left over from the process of cheese making has relatively low pH and nutritional value as mentioned before, containing lactose, fats, casein and whey proteins. These components of whey respectively wastewater after discharge are used by micro-organisms mostly bacteria, producing metabolism products and causing unpleasant odor. This research represents the current condition of river based on some physico-chemical parameters, compares with maximum allowed limits and evaluates river's water pollution.

Methodology

Samples were taken in polyethylene bottles before and after wastewater discharge to determinate pH, ORP, DO, $NO_3 - N$, $NH_3 - N$ and turbidity. These parameters are used as indicator of the rivers pollution and the impact of pollution comparing the sampling site where no wastewater discharge has ever happened and other sampling sites after discharging place. First lot represents the day of wastewater discharge and immediate effect in river's water whereas second

lot represents the next day remaining effect before upcoming daily discharge. Samples were refrigerated at 4°C and analyzed within 24h of collection. For analyzing each parameter was used respective equipment.

Results

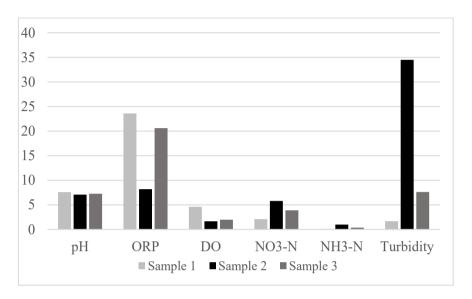


Figure 1. Variations of some river's water physico-chemical parameters for the first lot

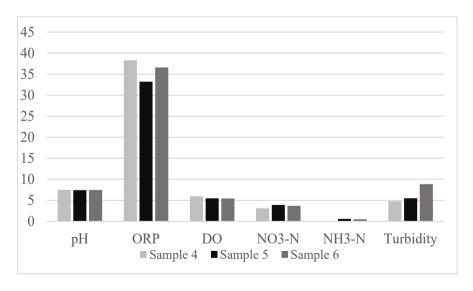


Figure 2. Variations of some river's water physico-chemical parameters for the second lot **Discussion of results**

Variations of river's water physico-chemical parameters at three different sampling sites are shown in figure 1 and 2 (Arifi, 2017). Determined river's water parameters were pH, ORP, DO, turbidity, $NO_3 - N$ and $NH_3 - N$, which vary after discharge due to whey content and sanitation chemicals.

pH is a measurement of hydronium ion in water and is very important parameter for aquatic life, even species are sensitive to these changes they adapt to small changes but require specific optimum pH. Aquatic shrimps and crabs require optimum pH range of 6.8 - 8.7 for maximum growth and reproduction but adverse levels are harmful (Omaka, 2014). The pH of the river is slightly alkaline in range 7.5 - 7.6. After dairy wastewater discharge it drops into neutral, mostly from low pH of whey and sanitation acids. However, in couple of meters it increases to a pH 7.27 and then back to normal. As seen form second lot of results in the three sampling sites, the other day before discharge river's pH is normal – slightly alkaline. The pH of the samples were within the acceptable limits according to EU regulation, as the standard is 6 - 9 for fisheries and aquatic life (Chapman, 1996).

ORP represents the water ability to oxidize contaminants. It is one of the essential indicators of natural and wastewater properties, used to classify the river condition; aerobic, anoxic, or anaerobic and as an indicator of the present state of the river for occurring biochemical reaction in that range (Al-Samawi, 2016). The ORP of the river was between + 8.2 mV to + 36.6 mV. Before dairy wastewater discharge ORP was + 23.6 mV whereas after discharge it drops to + 8.2 as whey has low ORP. However, in couple of meters as seen it increases to + 20.6 mV. From the second lot of results, next day before discharge river's ORP is even higher than first day + 36.6mV, which is an indicator that except in second sampling site where dairy wastewater discharged there were municipal wastewater discharges before first sampling site the day before. Surface waters and groundwaters containing dissolved oxygen are usually characterized by a range of ORP values between + 100 mV and + 500 mV (Chapman, 1996). Our study shows that river's range of OPR values is lower than values for surface waters as a result of deficiency of dissolved oxygen. ORP values for biochemical reaction of denitrification are - 50 mV to + 50 mV (Al-Samawi 2016). ORP values range shows that river's condition is anoxic and continually undergoes denitrification.

DO represents the amount of oxygen that is dissolved in water and has direct impact in aquatic life.

DO is indirect measure of the degree of pollution by organic matter, the destruction of organic substances as well as self-purification of the water bodies (Ewemoje, 2014). The DO values in river where in range 1.66 - 5.97 mg L⁻¹. Dairy wastewater discharge decreases DO level from 4.61 to 1.66 mg L⁻¹ but its increase is slower that other parameters as organic substances are destructing and are oxygen demanding. The next day results show higher values 5.97 mg L⁻¹ in the sampling site where no dairy discharge occurred, so is supposed that oxygen concentration decrease the first day 0.8 - 1.3 mg L⁻¹ was caused from municipal wastewater. The standard for sustaining aquatic life is stipulated to be 5 mg L⁻¹ and concentration below 2 mg L⁻¹ adversely affects aquatic and biological life while the concentration below 2 mg L⁻¹ may lead to death of fish (Ewemoje, 2014).

DO values are very low only in the point of wastewater discharge into river due to organic matter demands for oxygen while DO level increases as river's has rapid water flow and diffuses organics.

 $NO_3 - N$ is the measurement of oxidized form of nitrogen in water that occurs in low levels in river, however excessive amounts occurring after wastewater discharge and other activities pollute water.

Our study shows that $NO_3 - N$ is in range 2.1 - 5.8 mg L^{-1} . When influenced by human activities, surface waters can have nitrate concentrations up to 5 mg L^{-1} $NO_3 - N$, but often less than 1 mg L^{-1} $NO_3 - N$. Concentrations in excess of 5 mg L^{-1} $NO_3 - N$ usually indicate pollution by human or animal waste, or fertilizer run-off. The World Health Organization (WHO) recommended maximum limit for $NO_3 - N$ in drinking water is 11.3 mg L^{-1} (Chapman, 1996). Comparing our results show that nitrate concentration are lower than 5 mg L^{-1} as mentioned by Chapman for surface waters, however they are higher than 5 mg L^{-1} only when dairy wastewater

is discharged. Nitrate of the samples were lower than acceptable limits according to WHO regulation for drinking water.

 $NH_3 - N$ is a measure for the amount of ammonia, a molecule that is degradable by microorganisms but also toxic when excessive for animals, fisheries and aquatic life. Unpolluted waters contain small amounts of ammonia and ammonia compounds, usually <0.1 mg L^{-1} as nitrogen. Total ammonia concentrations measured in surface waters are typically less than 0.2 mg L^{-1} N but may reach 2-3 mg L^{-1} N. Higher concentrations could be an indication of organic pollution such as from domestic sewage, industrial waste (Chapman, 1996). Our results show that the range was 0.1-1 mg L^{-1} N. Before discharge it was typical value of NH_3-N but was high until dairy wastewater distributes in river. Results show that values of NH_3-N are typically surface waters concertation and water is not polluted, but are high while discharging that indicate organic pollution.

Turbidity represents suspended solids in water that is known as clarity of water and is measured in NTU. It is a parameter that indicates river pollution, higher it is more suspended solids are in water and less light permeates. Our case study turbidity is in the range 1.68 – 34.5 NTU. World Health Organization prescribed the highest desirable limit 5.0 NTU and maximum permissible limit 25.0 NTU (Mandal, 2012). Before wastewater discharge turbidity was in desirable limit, then high amounts of suspended solids are discharged and increase turbidity to 34.5 NTU. However in couple of meters after discharge diffusion being high and rapid flow of water, turbidity is near desirable limit. Results of second lot show turbidity is mutable before dairy wastewater discharge, can be supposed that it is a natural source effect from algae or time to time municipal wastewater discharge.

Conclusion

Physico-chemical parameters of water pH, DO, ORP, $NO_3 - N$, $NH_3 - N$ and turbidity show clearly that before discharge they were mostly within acceptable limit but river is polluted only as long as wastewater is being discharged. Results show a decrease of pH, DO, and ORP and an increase of turbidity, $NO_3 - N$ and $NH_3 - N$. After discharge parameters slowly change towards normality. Comparison of result of a discharge day and next day before discharge show that except dairy wastewater there happen time to time municipal wastewater discharges in river. Rapid water flow enables fast diffusion and prevents pollutants concentration, odor and toxicity. In conclusion, even dairy wastewater and municipal discharge have negative effects in river, results are within maximum allowed limits from WHO and EU so can be concluded that river's water is not polluted.

References

- [1]. Chapman, D. (1996). Water Quality Assessments A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring Second Edition, Chapman & Hall, Great Britain.
- [2]. Omaka, O.N., Nwabue F.I., Itumoh E.J., Oroke E.C. and Igwe D.O. Physicochemical parameters and nutrients variations of streams and rivers in Abakaliki, Ebonyi State, Nigeria Global NEST Journal, Vol 16, No 1, pp 114-123, 2014.
- [3]. Al-Samawi, A. A. A. and Al-Hussaini, S. N. H. The oxidation reduction potential distribution along Diyala river within Baghdad city. Mesop. Environ. j., 2016, Vol. 2, No.4, pp. 54-66.
- [4]. Ewemoje, E, Ihuoma, S. Physicochemical Changes in the Quality of Surface Water due to Sewage Discharge in Ibadan, South-Western Nigeria, Energy and Environment Research; Vol. 4, No. 1; 2014.
- [5]. Arifi, N. (2017). Nitrifikimi dhe denitrifikimi në procesin e llumit aktiv (Punim Masteri).
- [6]. Mandal, H., Das, A., Nanda, A., Study of Some Physicochemical Water Quality Parameters of Karola River, West Bengal An Attempt to Estimate Pollution Status, International Journal of Environmental Protection, Aug. 2012, Vol. 2 Iss. 8, PP. 16-22.

КОМБИНАТОРНО ГЕНЕРИРАНЕ НА МОЛЕКУЛИ ПОСРЕДСТВОМ ВИРТУАЛЕН СОФТУЕРЕН РЕАКТОР

Николай Кочев¹, Светлана Аврамова¹, Нина Желязкова²
¹Катедра "Аналитична химия и компютърна химия",
Пловдивски университет "Паисий Хилендарски",
ул. "Цар Асен" 24, 4000 Пловдив, България
²Идеяконсулт, ул. "А. Кънчев" 4, София 1000, България

COMBINATORIAL GENERATION OF MOLECULES BY VIRTUAL SOFTWARE REACTOR

Nikolay Kochev¹, Svetlana Avramova¹, Nina Jeliazkova²

¹Department of Analytical Chemistry and Computer Chemistry,

University of Plovdiv "Paisii Hilendarski",

24 Tzar Assen Str., 4000 Plovdiv, Bulgaria

²Ideaconsult Ltd, 4 A. Kanchev Str., Sofia 1000, Bulgaria

Abstract

Ambit-Reactor is a newly developed software module for simulation of chemical reactions as a part of open source chemoinformatics platform Ambit. For a given set of initial reactants, Ambit-Reactor applies exhaustively all transformations based on generic chemical reaction rules described in a predefined set of reactions. For each of the result products all possible transformations are applied to obtain new products and so on. In order to control the combinatorial explosion, the process stops when conditions defined by the user are reached. Ambit-Reactor is configured via JSON files that specify the reaction strategy, reaction rules, allowed and forbidden products, set of parameters and logical conditions for reaction application and definition of sites where reactions occurs. The reactor strategy is defined by logical expressions of molecular descriptors' values. We demonstrate applications of Ambit-Reactor for generation of virtual compound libraries and for combinatorial generation of metabolites.

Key words: chemical reaction, software reactor, SMIRKS, SMARTS, JSON

Introduction

Computer assisted application of molecule transformations and simulation of chemical reactions have become important tools in the process of searching new biologically active compounds and lead optimization unto medicinal drugs especially in the context of combinatorial chemistry and big data processing. Software based reaction applications determine what products can be obtained when a transformation takes place on a given set of initial reactants. The virtual combinatorial chemistry relies on various chemoinformatics techniques for representation of chemical reactions e.g. linear notations: SMIRKS (http://www.daylight.com), SLN (Homer, 2008), RInChI (Grethe, 2013) and xml based format CSRML (Yang, 2015). Such techniques are used to define the exact topology of reactants and the products, with all the necessary atomic and bond features, 214

represented in a compact form which is easy to interpret. A number of cheminformatics toolkits are recognized to be widely used for simulation of chemical reactions: CDK (Willighagen, 2017), OpenBabel (O'Boyle, 2011), RDKit (http://www.rdkit.org), OpenEye (https://www.eyesopen.com/), Daylight (http://www.daylight.com) and ChemAxon Marvin (https://chemaxon.com). Cheminformatics toolkits are attracting considerable interest due to the tools they provide for molecule comparison (exact and substructure search), handling of chemical structures and generation of molecular fingerprints. Specification of sites of the reacting molecules that undergo chemical transformations and assembling models of the appropriate products is a methodology that is applied in modeling of metabolic processes (Kirchmair, 2012) and generation of virtual compound libraries (Durrant, 2012).

In this paper we present a newly developed software reactor based on linear notation SMIRKS.

Ambit-Reactor Software Architecture

Ambit-Reactor is a software module for simulation of chemical reactions developed in our group. It is a part of Java library Ambit-Reactions within Chemoinformatics software platform Ambit (Jeliazkova, 2011). Ambit-Reactor module is developed in Java on top of the Chemoinformatics library CDK (Willighagen, 2017) which is used for internal representation of the molecules. Ambit-SMARTS module (Jeliazkova, 2011) is previously developed by authors software that provides basic functionality for representation of search queries via linear notation SMARTS and representation of chemical reactions via linear notation SMIRKS. Ambit-Reactor uses the latest extension of Ambit-SMARTS called Ambit-SMIRKS that performs: (1) parsing of SMIRKS linear notations into internal reaction (transformation) representations and (2) application of the stored reactions against target molecules for actual transformation of the chemical objects.

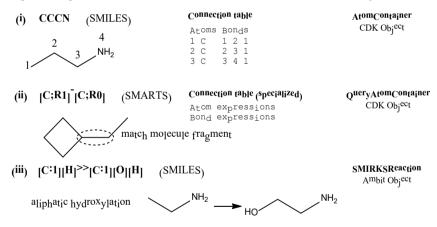


Figure 1. Representation of molecules, search queries and reactions by means of linear notations (i) SMILES, (ii) SMARTS and (iii) SMIRKS.

Figure 1 illustrates the techniques used in Ambit-Reactor for the handling of three basic types of chemical objects. The molecules are represented as CDK objects (e.g. AtomContainer) where the input to the system can be done via several chemical formats; figure 1-(i) shows as an example the popular linear notation SMILES. Search queries are handled by means of SMARTS notations (figure 1-(ii)). The chemical reactions are represented via linear notation SMIRKS which can be considered as notation constructed from two SMARTS parts - one for the reactants and one for the reaction products and additional atom mapping.

Ambit-Reactor is characterized with the following basic functionalities:

- (1) Exhaustive application of all possible transformations from a predefined set of generic chemical reaction rules;
 - (2) Reactor configuration with a set of chemical and logical rules called "strategy of the reactor";
 - (3) The user can define the logical conditions for particular reaction application.

Reactor Configuration

The Reactor is configured via JSON (http://www.json.org/) configuration files that specify reaction rules, the reaction strategy, allowed products, forbidden products, parameter values that define the logical conditions for reaction application and the sites where reactions occur. Each reaction is represented as a JSON section in the following format:

```
"NAME": "Aldehyde oxidation",
"CLASS": "phase1",
"SMIRKS": "[H][C:1]=[0:2]>>[C:1](O[H])=[0:2]",
"USE_CONDITIONS": ["REACTION_APPLICATIONS_PER_REACTANT < 2"]
```

The basic reaction description includes a formal name, reaction class, SMIRKS defining the reaction and conditions for the reaction application.

The combination of multiple chemical and logical conditions is called the "strategy of the reactor". Formally these conditions are set by logical expressions of the values of descriptors calculated for the compounds taking part in the reactions. Figure 2 show the Reactor configuration process and the interrelations between the elements of the reactor strategy.

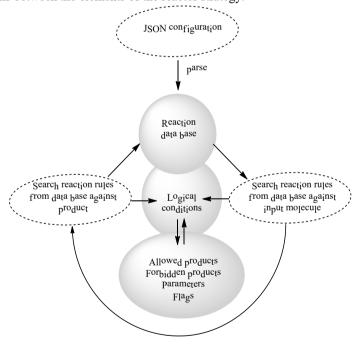


Figure 2. Reactor configuration.

Reactor Algorithm

The Reactor algorithm workflow is illustrated in figure 3 which shows a part of *tyrosine* metabolism simulation tree.

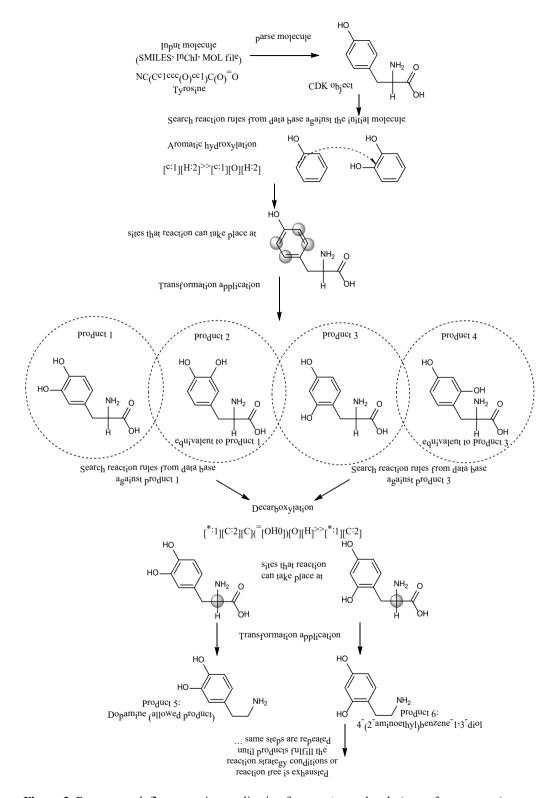


Figure 3. Reactor work flow: reaction application for *tyrosine* molecule (part of reactor tree).

The start molecule is submitted to the reactor by means of popular structure data formats: SMILES, InChI or *.MOL file (figure 3). For a given initial reactant, Ambit-Reactor applies exhaustively all possible transformations from a predefined database with generic chemical reaction rules. For each of the products all possible transformations are applied again to obtain new products and so on. In order to control the combinatorial explosion, the process stops when conditions defined by the user are reached e.g. number of reactions to take place, maximum number of nodes, number of "success" or "failed" nodes etc. The reaction simulation can be represented as a tree data structure where each node in the tree represents particular products obtained from reactions applied to the compounds from the upper level nodes. Each node includes also information about the transformation path and descriptors that are used for the reactor strategy. Typically the root node is the input starting molecule. "Success" nodes are those nodes that comply with the strategy; accordingly "failed" nodes are the nodes that do not comply all logical conditions defined in the reactor strategy. Tyrosine molecule is the starting (root) node for the example simulation given in figure 3. Aromatic hydroxylation reaction is matched to four possible sites of tyrosine molecule and accordingly four possible products are obtained; they form children nodes of the root node. Product 2 is topologically equivalent to product 1 and analogously product 4 is equivalent to product 3 therefore only two children nodes are generated. The reactor strategy in figure 3 is applied with condition REACTION APPLICATIONS PER REACTANT < 2 hence aromatic hydroxylation is not further applied to products 1 and 3. The reaction application continues with decarboxylation reaction which is matched at one site for of product 1 and one site for product 3 as well. The obtained products are dopamine (products 5) and 4-(2aminoethyl)benzene-1,3-diol (product 6). Dopamine molecule is in the "allowed products" list from the reaction strategy and thus dopamine node is a terminal one for the reactor tree. The reactor algorithm continues with product 6. Analogous steps are repeated for the obtained products that fulfill the reaction strategy conditions until reaction tree is exhausted, maximal number of nodes is reached or some other condition for simulation termination is reached.

Ambit-Reactor Applications

According to the configured strategy of the reactor, Ambit-Reactor software can be applied for synthesis planning and retrosynthetic analysis, modeling of metabolic processes, combinatorial generation of virtual compound libraries and guided generation of compound libraries.

Figure 4 represents three simple cases of exhaustive combinatorial generation of hydrocarbons and alcohols.

a) Reactor configuration: Methylation of terminal carbon [CH3:1][H]>>[CH2:1]C([H])([H])[H]		b) Reactor configuration: Methylation (any carbon) [C:1][H]>>[C:1]C([H])([H])[H]		c) Reactor configuration: Methylation of terminal carbon [CH3:1][H]>>[CH2:1]C([H])([H])[H]	
Starting molecule: CC (ethane)		Starting molecule: CC(ethane)		Starting molecule: OCC (ethanol)	
Result:		Result:		Result:	
CCC	(propane)	CCC	(propane)	OCCC	(propanol)
CCCC	(butane)	CCCC	(butane)	OCCCC	(butanol)
CCCCC	(pentane)	CC(C)C	(isobutane)	OCCCCC	(pentanol)
CCCCCC	(hexane)	CC(C)(C)C	(neo-pentane)	OCCCCCC	(hexanol)

Figure 4. Combinatorial generation of molecules with Ambit-Reactor.

The hydrocarbons generated in case **a**) are only normal alkanes since the reactor is configured with methylation reaction applied only for terminal carbons while in case **b**) branched hydrocarbons are obtained as well (see figure 4). In case **c**), the same strategy of the reactor as in case **a**) is applied, but using ethanol as a starting molecule, hence alcohols are obtained.

Summary

Ambit-Reactor software can be used for exhaustive combinatorial generation of molecules by means of preliminary set reaction database and reactor strategy. Focused compound libraries and virtual libraries which contain molecules with higher synthetic accessibility can be generated by means of suitable strategy rules.

Ambit-Reactor module can be used as a software library by means of Java API access (http://ambit.sourceforge.net/). Also command-line standalone application is available at the following address http://ambit.sourceforge.net/reactor.html.

References

- [1] http://www.daylight.com
- [2] Homer, R.; Swanson, J., Jilek RJ, Hurst T., Clark RD.; SYBYL Line Notation (SLN): A Single Notation To Represent Chemical Structures, Queries, Reactions, and Virtual Libraries; J. Chem. Inf. Model. 2008, 48, 2294–2307.
- [3] Grethe, G.; Goodman, J.; Allen, C.; International chemical identifier for reactions (RInChI); Journal of Cheminformatics 2013, 5:45.
- [4] Yang, C., Tarkhov, A., Marusczyk, J., Bienfait, B., Gasteiger, J., Kleinoeder, T., Magdziarz, T., Sacher, O., Schwab, C.H., Schwoebel, J., Terfloth, L., Arvidson, K., Richard, A., Worth, A., Rathman, J.; New Publicly Available Chemical Query Language, CSRML, To Support Chemotype Representations for Application to Data Mining and Modeling; J. Chem. Inf. Model. 2015, 55, 510–528.
- [5] Willighagen, E.; Mayfield, J.; Alvarsson, J.; Berg A.; Carlsson, L.; Jeliazkova, N.; Kuhn, S.; Pluskal, T.; Rojas-Chertó, M.; Spjuth, O.; Torrance, G.; Evelo, C.; Guha, R.; Steinbeck, C.; The Chemistry Development Kit (CDK) v2.0: atom typing, depiction, molecular formulas, and substructure searching, J. Cheminform, 2017, 9:33.
- [6] O'Boyle, N., Banck, N., James, C., Morley, C., Vandermeersch, T., Hutchison, G.: Open Babel: An open chemical toolbox; Journal of Cheminformatics 2011, 3:33.
- [7] http://www.rdkit.org
- [8] https://www.eyesopen.com
- [9] https://chemaxon.com
- [10] Kirchmair, J.; Williamson, M.; Tyzack, J.; Tan, L., Bond, P., Bender, A., Glen, R: Computational Prediction of Metabolism: Sites, Products, SAR, P450 Enzyme Dynamics, and Mechanisms; J. Chem. Inf. Model. 2012, 52, 617–648.
- [11] Durrant, J.; McCammon, A.; AutoClickChem: Click Chemistry in Silico. PLoS Comput Biol 8(3): e1002397.
- [12] Jeliazkova, N.; Jeliazkov, V.; AMBIT RESTful web services: an implementation of the OpenTox application programming interface, Journal of Cheminformatics 2011, 3:18.
- [13] Jeliazkova, N.; Kochev, N.; AMBIT-SMARTS: Efficient Searching of Chemical Structures and Fragments; Mol. Inf. 2011, 30, p. 707–720.
- [14] http://www.json.org/

Научни трудове на Съюза на учените в България—Пловдив. Серия В. Техника и технологии, т. XV, ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017. Scientific Works of the Union of Scientists in Bulgaria-Plovdiv, series C. Technics and Technologies, Vol. XV., ISSN 1311-9419 (Print), ISSN 2534-9384 (On-line), 2017.

ОБРАЗОВАТЕЛНО ПОРТФОЛИО В УПРАЖНЕНИЯТА ПО СИСТЕМАТИКА НА РАСТЕНИЯТА

Златка Ваклева Пловдивски университет "Паисий Хилендарски

EDUCATIONAL PORTFOLIO FOR THE PLANT SYSTEMATICS SEMINARS

Zlatka Vakleva Plovdiv University "Paisii Hilendarski"

Abstract: The portfolio is increasingly being implemented in the university system of education, as a modern and versatile educational technology available to the teacher. This paper presents theoretical analysis and findings of the practical application of an educational portfolio in the plant systematics seminars in the study course of students from the "P. Hilendarski". University

Keywords: educational portfolio, plant systematics seminars

INTRODUCTION

Plant systematics seminars are an essential part of students' study in agricultural, biological, environmental, and other courses. Studying the diversity of the plant world and the accumulated knowledge of its taxonomic classification is a challenge for both teachers and learners.

A large part of the students say they are disappointed by the impersonal style of teaching in universities and that passive learning is encouraged. In examining the state of modern educational technologies the works of Gyurova and Bozhilova (2008), Derycke (2000), Weiss (2000) draw attention to the portfolio as a modern multi-purpose educational technology.

The present study aims to provide a brief theoretical analysis and practical aspects of the education portfolio as an opportunity for innovation in the learning process and improving the level of competence of students in plant systematics seminars at the University. Research refers to second year students in Ecology and Environmental protection and Biology and Chemistry at the "Paisii Hilendarski" University of Plovdiv in the period 2009 -2011

THEORETICAL BACKGROUND OF THE STUDIED PROBLEM

The historical roots of the portfolio are associated with the Renaissance, when famous artists and architects collected their works into "folders". In the 70s of the past century the portfolio was widely used in Canada and the U.S., mainly in higher education. A little later, the portfolio was widespread in teaching in the UK and other western European countries, it was developed by and required from both teachers and professors from universities and colleges. In some universities there are guidelines for the development of portfolios in different teaching / research areas - humanitarian, social, natural, and sciences ("The course portfolio volume" - AAHE).

In Bulgaria the problems for the use of portfolios in the educational process are reflected in the research of Gyurova and Bozhilova (2008), Zecharieva (2005), Nedkova (2010), Pavlov (2003) It is widely accepted that its implementation into practice is limited

Applied in education, the portfolio has, according to Nedkova (2010, p. 241) the name "educational portfolio" and is connected with the requirements of the whole learning process in a given subject. In relevant literature, the educational portfolio is also called "portfolio or folder of individual learning achievements."

According to Slavin (2000) the educational portfolio is a kind of "record" of the student learning process, what he/she has achieved, what the individual steps of learning are, how they think and what questions they ask, what they analyze, synthesize, produce, and create. How the student interacts with others - emotionally, intellectually and socially. Pavlov (2003) defines the portfolio as a collection of collected and arranged materials, objects, tools that presents the efforts and achievements of students in one direction or another. Arter, Spandel end Culham (1995) characterize it as a purposeful collection of student works that tell the story of individual achievements and growth.

From the above we can observe that the definition of portfolio is multi-variant. In the present work portfolio is interpreted as an educational technology based on person-oriented approach. In the centre of the learning process is the student - his/her purposeful cognitive, emotional, and creative activity.

There are different *portfolio types* depending on the criterion selection. According to the subject for whom it is addressed, it can be student, teacher oriented. According to the format -paper, electronic, mixed. According to contents - on the relevant subject / for example: Portfolio in plant systematics/. According to the duration of training - by term, semester, by volume, etc. Depending on the purposes of training, Gyurova and Bozhilova (2008) consider four types of portfolio: professional / teacher portfolio; course portfolio; teaching portfolio; student portfolio.

Portfolio content often varies depending on the type, purpose, intended audience, and the individual needs of the author - student / teacher. Zacharieva (2005) states that the portfolio typically contains two parts: the main part / 'body' / and "applications". In all cases, the educational portfolio includes structured and systematic information in the context of the studied problems. According to some authors, the portfolio can contain all materials from the student's work on the assigned tasks, while others argue that it should feature only the most important ones. They may be records, drawings, photographs, herbarium material, reports, computer printouts, projects, journals, and other documents which are a sort of evidence demonstrating the steps of learning and development, and reflecting the results of practical activities.

In the absence of research indicating precise parameters required, in the content of the portfolio may be included everything a student considers relevant or the teacher requires in view of its usefulness and necessity for training of the student, in order to stimulate his/her uniqueness and individuality.

The portfolio structure can vary widely and is usually subject to the recommendations of the relevant subject teacher. Frequently, the sequence is:: title page, contents of the package of materials, a brief retrospective of the student's achievements in related courses or analysis of his/her own results / what is achieved more easily and what presents difficulties /, tests for progress assessment and others,

For the above, we should bear in mind that it is not necessary to include everything, but what presents the student best and demonstrates his/her success and individual approach in dealing with tasks.

Formatting the portfolio can be done in various ways. Depending on the information medium, it can be developed in the paper printed or electronic format (such as web-page in the global network, or on electronic disk - CD, DVD).

The educational *portfolio of the student* periodically or at the end of the semester *is assessed* by the relevant course teacher. This may be a separate step in the student's education or transition to overall training in a scientific field.

Gyurova and Bozhilova (2008), Zacharieva (2005), indicate the following *criteria for the evaluation of the portfolio*: compliance of the content with topics; quality and creative approach in the implementation of the portfolio; precision in describing observations, construction of models, schematic drawings, etc. which are an integral part of the portfolio; originality and aesthetic value of the layout; thematic completion. It is important when evaluating that the teacher should exercise maximum objectivity, good will, attention, and pedagogical tact.

The application of the educational portfolios in teaching at the university involves certain requirements for the teacher. Among them are his/her ability to: motivate students; to provide a timely positive feedback, support, to encourage creativity, partner students accepting their personalities, encourage self-confidence.

THE PRACTICAL APPLICATION

The experimental model of research is related to the practical application of the educational portfolio in plant systematics seminars as a reflexive practice in the work of second year students.

The practical realization of the portfolio was implemented within two consecutive academic years /one semester each/ for 108 students from the above courses and years of training.

At the beginning of the cycle of seminars students were given detailed instructions on the structure and content of the portfolio, they should develop during the semester. Where possible, model samples are provided, to which to adhere.

In view of the specificity of training in Systematics of plants, the following structure of the portfolio was developed: cover pages/name of student, course, seminar teacher/; contents/it shall mention the elements included in the portfolio and their sequence/; key elements in the content/tasks here are included for each seminar and their implementation; applications/schemes, graphs, herbarium material, photographs, schematic drawings, progress assessment tests, teacher recommendations, etc./.

In the course of work on developing the portfolio the student can be consulted and the teacher may correct the way of building the portfolio. At the end of the semester each student's portfolio is assessed by the seminar teacher.

During the survey the teacher observes the work of students and records his/her findings. At the end, a survey was conducted with the students regarding the attitudes, the positive and negative aspects of the educational technology experimented.

Pooled data by reported criteria are presented in Table. 1.

Research methods	Reported criteria	Number of students	%
	Creative learning	78	72
Observation	Responsibility for tasks	83	77
/conducted by the teacher/	Completion of portfolio	68	63
	Long-term strategy	59	55
	Motivation	87	81
Survey of students	Assisted learning	94	87
	Presence of problems	35	32

Table 1. METHODS, CRITERIA AND RESULTS

Positive changes and benefits identified in research.

Students: work purposefully and plan their work according to specific targets; they are responsible for the implementation of the prepared plan (activity algorithm); assess their strengths and weaknesses, plan next steps and longer-term strategies for self-expression and development. Students evaluate the educational portfolio as an opportunity for creative learning and a bank of academic achievement and social skills. They find this way of learning interesting and useful. Learners reflect on their achievements from the position that the final result depends on their individual effort and discipline, rather than on the subjective opinion of the instructor. The educational portfolio on a specific subject enables students to seek and find a connection between different subjects and to use previous experience as a high start in the new situation. They are convinced that what they do makes sense and the efforts are worth it.

The teacher: the conduction of the seminars was interesting and economical. The experience gained leads to improved academic work commensurate with global education trends.

CONCLUSION

The presented study has no claims of comprehensiveness and thoroughness. It was carried out with the belief that any innovation in education requires research in a real classroom environment. The educational portfolio must undoubtedly find wide application in educational practice in higher education.

REFERENTS

Gyurova, V., V. Bozhilova 2008. Portfolioto na prepodavatelya. Sofya.

Zaharieva, R., 2005. Portfolioto – obrazovatelna tehnologya za profesionalno pedagogichesko razvitie na prepodavatelya. – Mejdunarodna nauchna konferentsya "Predizvikatelstvata pred prodaljavashtoto obrazovanie na pedagogicheskite kadri. Sofya.

Nedkova, A., 2010. Obrazovatelno portfolio – inovatsionna forma pd otsenyavane podgotovkata na sudentite ot kolej po turizam. UI "Prof. Asen Zlatarov" – Burgas, T. XXXIX (2), 240-244.

Pavlov, D., 2003. Obrazovatelni informatsionni tehnologii. Modul treti. Universitetski kurs. S., ИК "Daniela Ubenova"

Slavin, R., 2000. Pedagogicheska psihologya, Sofiya, Nauka i izkustvo.

Arter, Spandel end Culham 1995. Using portfolios in insruktion and assesstment. Portland, OR: Northwest Regional Educational Laboratory.

Derycke, M., 2000 La grielle criteriee et le portfolio a l'epreuve du suvi pedagogique. - Revue française de pedagogie, 2000, № 132, 23-32.

Weiss, J., 2000. Le portfolio, instrument de legitimation et de formation. – *Revue francaise de pedagogie*, , № 132, 11-22.

СЪДЪРЖАНИЕ

1. Математически методи за групиране и оценка на районите на България според среден добив на някои земеделски култури от 2001 г. до 2015 г Нели Керанова
2. WOLFRAM CLOUD приложение за изясняване на математически механизъм на застраховането и презастраховането - Мария Т. Василева, Николай В. Кюркчиев 8
3. Оценка на основни морфологични и химични показатели при новоселекционирані генотипове тютюн Виржиния - Марина Друмева-Йончева, Милена Стайкова, Йонке Йончев
4. Акумулативни фреймови модели в Е-обучението - Георги Тотков, Силви Гафтанджиева, Росица Донева
5. Компютърен дизайн на бутилка за детергент - Снежанка Атанасова, Момчил Христов студент 21
6. Кибер войната и мястото на България в нея - Гергина Жаблянова 25
7. Електростатично взаимодействие между две проводящи сфери с равни радиуси и точков заряд върху централната им отсечка - Димитър Дойчев, Стефан Божков, Йордан Епитропов, Кирил Коликов
 Експериментална система за проектиране на акумулативни фреймови модели Теодора Панайотова, Георги Тотков, Илияна Чакърова
9. Изследване на характера на завасимостите на резултантните съпротивления ог радиуса на диска при рязане на хранителни продукти с дисков нож - Симеон Василев Илиана Илиева 39
10. Усъвършенстване областта на интерес при определяне шупливостта на типог хляб чрез обработка на изображения - Ангел М. Данев, Христина Андреева, Атанаска Босакова-Арденска, Лена Костадинова-Георгиева 43
11. Методи за определяне показателите на качеството на хляб и хлебни изделия Христина Андреева 47
12. A General Architecture to Develop Usable Tools for Biomedical Image Analysis - CésaDomínguez, Jónathan Heras, Eloy Mata, and Vico Pascual
13. Четене с разбиране на програмен код - Галя Шивачева, Георги Тотков, Росица Донева
14. Модел на шума в трансимпедансните усилватели, реализирани с операционни усилватели - Иван Рачев 63
15. Инженерен анализ на акселерограми в среда на МАТLAB - Мариян Жиков, Гергана Моллова, Михаела Кутева-Генчева 68
16. Changes in the Quality Characteristics of Eggs During Storage - Katerina Petrovska Elena Joshevska, Tatijana Kalevska78
 17. Physical and Chemical Characteristics of Drinking Water in Some Villages of the Mitrovica North Municipality, Kosova - Florent Dobroshi, Shpejtim Alimi1, Kushtrim Zeneli Krenar Dobroshi 82
 Impact of Dairy Fat on Cheese - Monika Karabeleska, Julijana Tomovska, Stefche Presilski
19. Microbiological Research on the Dissolution of White Cheese from White Cow's Mill During Staging - Lorike Salihu, S. Kadriu Nikshiqi, D.Salihu, L.Salihu 90
20. Обща β-активност в ориенталски тютюн отглеждан в условията на стационаренопит с торене - Анка Георгиева, Стефка Киркова 94

21. Influence of Altitude in Some Heavy Metals of Milk - Xhavit Ramadani, Dilaver Salihu, Valbona Ramadani, Lorikë Salihu 98
22. Saffron – the King of Spices - Elena Ivanovska, Zivko Jankuloski 102
23. Cooling Food Industry - Simona Gadjovska, Vangelica Jovanovska 106
23. Identification of Salmonella spp. in Cow Fresh Milk During the Production of Craft Ice- cream - Alush Musaj, Valdet Gjinovci, Dilaver Salihu, Bahtir Hyseni 110
24. Most Often Used Heat Exchangers in the Food Industry and Forming a Precipitate as Negative Side in Their Functioning - Keti Hristovska, Vangelica Jovanovska 114
25. The Impact of Different Starter Cultures on Salt Content Dynamics in the Process of White Brined Cheese Production - Emilija Srbinovska, Borche Makarijoski, Gordana Dimitrovska, Vesna K. Hristova 117
26. Possibilities and Perspectives for Increasing Goat Milk Production in the Republic of Macedonia - Hristina Shapardanovska, Gordana Dimitrovska121
27. Изследване на основните качествени показатели на млечнокисели продукти от Виетнам - Ле Зуй Тханх, Радка Власева, Марин Георгиев 125
 28. A Survey of Snail Farming Technology (Helix Aspersa Maxima) in Pelagonia Region, R. Macedonia - Ivan Casitovski, Vesna Karapetkovska - Hristova, Borche Makarijoski, Elena Joshevska, Katerina Bojkovska, Biljana Trajkovska, Mentor: d-r Stefce Presilski 130
29. Effect of Starter Cultures and Glucono Delta-Lactone (gdl) on Sensory Characteristics of Fermented Sausages Produced in Macedonia - Lora Kostovska, Biljana Trajkovska, Elena Joshevska, Mentor: Ljupce Kochoski 134
30. Heavy Metal Levels of Propolis in R. Macedonia - Naco Jovcevski, Borche Makarijoskil, Stefce Presilski, Biljana Bogdanova Popov, Mohammad Ali Shariati, Mohammad Usman Khan, Mentor: d-r Vesna Karapetkovska - Hristova 138
31. Rainbow Trout Production in Coldwater Fishpond in Pelagonia Region (Bitola, Macedonia) - Ivana Dimitrovska, Dijana Blazhekovikj – Dimovska 142
32. Изследване влиянието на температурата на ферментация върху развитието на закваска за кисело мляко и посткиселинното образуване - Марин Георгиев, Богдан Горанов, Алберт Кръстанов, Мария Балтаджиева 147
33. Influence of Altitude in Milk Quality - Xhavit Ramadani, Dilaver Salihu, Valbona Ramadani,Lorikë Salihu
34. Toolbox към програмата Matlab за въвеждане в компютър, визуализация и обработване на аналогови сигнали - Иван Рачев 158
35. Електроовлакнени материали от флуор-съдържащи полимери, декорирани с наночастици от ZnO: получаване и свойства - Мария Георгиева Спасова, Невенка Емануилова Манолова, Надя Димитрова Маркова, Илия Благоев Рашков 162
36. Нови куркумин-съдържащи нановлакнести материали на основата на целулозен ацетат, получени чрез електроовлакняване и електроразпръскване - Петя Цекова, Мария Спасова, Невенка Манолова, Илия Рашков, Надя Маркова 166
38. Анализ на познавателните резултати на учениците от обучението по "човекът и природата" 5. клас (модул химия) – част I - Антоанета Ангелачева 170
39. Нови електроовлакнени материали с обвивка от биосъвместими полиестери и сърцевина, съдържаща куркумин: получаване и свойства - Ирена Борисова, Оля Стоилова, Илия Рашков, Невена Манолова 176

(3-хидроксибутират) върху колектори с различна геометрия - Ирена Борисс	ова, Оля
Стоилова, Илия Рашков, Невена Манолова	180
41. Синтез и мицелообразуване на мултифункционален триблоков съполинасочено доставяне на лекарствени вещества - Димитрина Бабикова, Ра Калинова, Ивайло Димитров	-
42. Амперометрично определяне на водороден пероксид в алкална среда с изп на стъклографит модифициран с родий - Янна Лазарова, Тотка Додевска	олзване 188
43. Термична стабилност на хемоцианин изолиран от охлюви Helix Aspersa М Юлиана Райнова, Светла Тодинова, Красимира Идакиева	- 192 192
44. Classroom Demonstrations of Some Polarization Phenomena in Nature - To Dimitrova, Veselin Vladev, Georgi Ivanov	dorka L. 197
45. Methodical Aspects of Optical Systems Optimization via Zemax Optical Studio S - Evdokia Belina, Todorka L. Dimitrova, Georgi Dyankov	Software 201
46. Кноидални вълни в едномодови оптични влакна - А. Дакова, Д. Дакова, В. Л. Ковачев, М. Колев	Славчев, 205
47. Impact of Dairy Wastewater in Water Pollution of a River in Kosovo - Arbër Milaim Sadiku, Mensur Kelmendi, Naser Arifi, Lorikë Salihu	r Hyseni, 210
48. Комбинаторно генериране на молекули посредством виртуален софтуерен - Николай Кочев, Светлана Аврамова, Нина Желязкова	реактор 214
49. Образователно портфолио в упражненията по систематика на растенията Ваклева	- Златка 220

НАУЧНИ ТРУДОВЕ НА СЪЮЗА НА УЧЕНИТЕ В БЪЛГАРИЯ – ПЛОВДИВ

СЕРИЯ В. ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ, T. XV

ISSN 1311 -9419 (Print) ISSN 2534-9384 (On-line)

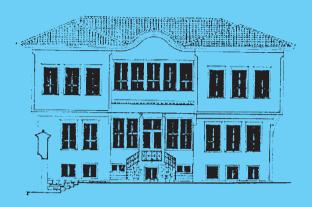
2017

дом на учените

ОТГОВОРЕН РЕДАКТОР: Проф. д-р инж. Симеон Василев

ТЕХНИЧЕСКИ РЕДАКТОР: София Василева

> Тираж 56



СЪЮЗ НА УЧЕНИТЕ В БЪЛГАРИЯ - ПЛОВДИВ

ЕВРОПА, БЪЛГАРИЯ, 4000 ПЛОВДИВ ул. Митрополит Паисий 6, п.к. 172, тел.: 032/62 86 54

UNION OF SCIENTISTS IN BULGARIA CITY OF PLOVDIV

EUROPE, BULGARIA, 4000 PLOVDIV 6 Mitropolit Paisii Str., P.O. Box 172, Tel. +359/ 32/62 86 54